PRZEMYSŁ CHEMICZNY

MIESIĘCZNIK POŚWIĘCONY SPRAWOM POLSKIEGO PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO, WYDAWANY STARANIEM STOWARZYSZENIA „CHEMICZNY INSTYTUT BADAWCZY“ WE LWOWIE, Z ZASIŁKIEM MINISTERSTWA WYZNAŃ RELIGIJNYCH I OŚWIECENIA PUBL.

NR. 10. LWÓW, PAŹDZIERNIK 1922. ROCZNIK VI.

REDAKTOR: PROF. DR KAZIMIERZ KLING

PROF. K. SMOLEŃSKI.

BADANIA NAD PIROGENACJĄ ROPY NAFTOWEJ.

Część II

opracowana wspólnie

z pp. Turowiczem, R. Dobrowolskim, J. Liwowskim i p. Teraszkiewiczówną.

(Dokończenie).

III. Pirogenacja benzyny, nafty i parafiny.

Już pierwsze doświadczenia nad pirogenacją benzyny i nafty w temperaturze 700°—720°, uznanej przez nas za najodpowiedniejszą dla pirogenacji ropy całkowitej na węglowodory aromatyczne, wykazały nam, że proces pirogenacji przebiega w tych warunkach dla benzyny i nafty inaczej, aniżeli dla ropy całkowitej lub jej destylatów ciężkich. Widocznem to było już z pomiarów ciężaru właściwego gazów. Pracując z ropami całkowitemi, przyzwyczailiśmy się do zjawiska, że pewnej temperaturze odpowiada pewien ciężar właściwy, i że temperaturze 700°—720° odpowiada ciężar właściwy gazu (po wymyciu benzoli) ∾0,57—0,60. Tymczasem gaz otrzymany przez pirogenację benzyny w 700°—720° wykazał ciężar właściwy równy zaledwie 0,250!.

Drugim, rzucającym się w oczy faktem był zupełny prawie brak smoły, skroplonej w chłodnicach, otrzymano jej bowiem zaledwie 2%. Największa atoli niespodzianka (na pierwszy raz, póki nie zdaliśmy sobie dokładnie sprawy z przebiegu zjawiska) oczekiwała nas po otwarciu retorty, która oka-

zała się całkowicie zapełnioną sadzą, na ściankach retorty zbitą i skoksowaną, w środku zaś rury — lekką i porowatą. Ilość sadzy wyniosła 53%.

Zestawienie danych, dotyczących pirogenacji benzyny (z ropy Krośnieńskiej) znajdujemy w tablicy XXXIII.

Tablica XXXIII.

Pirogenacja benzyny w 700° — 720°

Ze 100 *kg* benzyny otrzymano:

1. Smoły 2 %
2. Gazu 31 % wagowych czyli 96 m^3
3. Benzoli, wymytych w pochłaniaczu 6,0%
4. Sadzy w retorcie 52,5%
5. Straty 8,5% (w postaci częściowo benzyny, częściowo gazu).

Analiza gazu, wykonana według ścisłych metod, opisanych niżej, wykazała:

CO_2	0,11%
O_2	0,53%
CO	0,53%
H_2	67,85%
C_nH_{2n}	1,32%
CH_4	25,62%
C_nH_{2n+2}	0,44%
N_2	3,60%
Ciężar właściwy	0,250
Ciepło spalania	4,805 Cal/m^3

Surowy benzol, wydestylowany z oleju chłonnego w ilości 5%, wykazał:

$d^{15°}/_{15°}$	0,8851
$n_D^{20°}$	1,5018

Przystępując do pirogenacji nafty, byliśmy już przygotowani na wystąpienie podobnych zjawisk, jak przy benzynie i rozpoczęliśmy pirogenację w temperaturze nieco niższej od 700° — 720°, mianowicie 705° — 710°, biorąc często próby gazu do określenia ciężaru właściwego. Pierwsze pomiary dały ciężar właściwy gazu = 0,490 — 0,467; pragnąc otrzymać gaz „normalny", o ciężarze właściwym = $\sim$ 0,58, obniżaliśmy stopniowo temperaturę, robiąc wciąż pomiary ciężaru właściwego gazu. Mamy wynotowany następujący szereg cyfr współrzędnych:

	Temperatura	Ciężar właściwy gazu
1.	705° — 710°	0,490
2.	„ „	0,467
3.	700°	0,457

4.	680°	0,394
5.	675°—670°	0,346
6.	665°	0,329
7.	658°	0,324

a więc pomimo ciągłego obniżania temperatury — ciągły spadek ciężaru właściwego gazu. Doświadczenie musiało być przerwane z powodu zapchania retorty przez sadze. Ogólne osiągnięte rezultaty ilustruje następująca tablica XXXIV:

Tablica XXXIV.

Pirogenacja nafty w $t = 700° — 660°$.

Ze 100 *kg* nafty otrzymano:

1. Smoły	4,0%	
2. Gazu	40,0%	wagowych czyli 88,4 m^3.
3. Benzoli, wymytych w pochłaniaczu	8,0%	
4. Sadzy w retorcie	46,0%	
5. Straty	2,0%	

Ciężar właściwy gazu = 0,350. Własności surowego benzolu:

$d^{15}/_{15°}$	0,8848
$n_D^{20°}$	1,5028

Te dwa doświadczenia nauczyły nas, że:

1. Benzyna i nafta w temperaturze 700°—720° rozpadają się prawie całkowicie na węgiel (sadzę) i lekki gaz, o znacznej zawartości wodoru.

2. Od tego „pogromu" uchodzi tylko benzol, który w ilości 6,0% ewent. 8,0% zostaje wymyty z gazu przez olej chłonny.

Aczkolwiek otrzymywanie sadzy i lekkiego gazu, zasobnego w wodór, przez pirogenację węglowodorów znane jest oddawna i stanowi przedmiot kilku patentów, jednakże opisane przez nas zjawiska, dotyczące rozkładu benzyny i nafty na sadzę i techniczny wodór już w temperaturze tak niskiej jak 700°, są niewątpliwie nowymi i nadającymi się do technicznego urzeczywistnienia*).

Jak już pisaliśmy wyżej (rozdział II), przekonawszy się o nieodpowied-

*) Próby otrzymywania sadzy i technicznego wodoru przez pirogenację węglowodorów rozwijały się dotychczas, dla różnych przyczyn, w 2-ch głównie kierunkach: *a)* pirogenacyjnego rozkładu acetylenu, zachodzącego z łatwością już w temperaturach niskich, szczególniej pod wpływem pewnych katalizatorów, i *b)* pirogenacyjnego rozkładu gazu ziemnego, a więc głównie metanu; z powodu wielkiej trwałości metanu rozkład gazu ziemnego wymaga bardzo wysokich temperatur, np. do 1400°—1500° nieznaczne ilości sadzy, które otrzymują się w niższej temperaturze, należy przypisać rozkładowi zawartej w „mokrym" gazie lekkiej benzyny). Były też ostatnio robione usiłowania w celu rozkładu na sadzę i wodór gazu olejowego, zasobnego w węglowodory ciężkie (porównaj „Mussprat, Ergänzugswerk, t. I — 1, str. 540).

niości temperatury 700° — 720° dla pirogenacji benzyny i nafty na węglowodory aromatyczne, przeszliśmy do doświadczeń w $t = 650^0 - 670$, które dały nam wyżej w rozdziale II-gim opisane rezultaty. Zwracaliśmy tam uwagę na znaczną „pozostałość w retorcie" [20%, głównie w postaci sadzy], którą już teraz łatwiej sobie możemy wytłumaczyć.

Gaz otrzymany z nafty w $t = 650^0 - 670^0$ miał ciężar właściwy = 0,522; tymczasem w dopiero co opisanem doświadczeniu z naftą w końcu pirogenacji przy $t = 658^0$ mieliśmy ciężar właściwy gazu = 0,324. Ażeby sobie wytłomaczyć tak znaczną różnicę w ciężarach właściwych dla tego samego surowca i w tej samej temperaturze, musieliśmy się uciec do przypuszczenia, że proces rozkładu benzyny i nafty na sadzę i „wodór" zostaje katalitycznie przyśpieszony przez wytwarzaną podczas pirogenacji sadzę.

Takie przypuszczenie tłumaczyłoby nam dobrze spadek ciężaru właściwego gazu w ostatniem doświadczeniu z naftą, występujący pomimo obniżania temperatury w miarę dłuższego trwania pirogenacji, a więc w miarę zwiększania się ilości wytworzonej sadzy.

Przypuszczenie to potwierdza następujące doświadczenie, wykonane z benzyną (innego pochodzenia).

Pirogenację w I-szej części doświadczenia prowadzono w $t = \sim 800^0$; pomiarów ciężaru właściwego gazu dokonywano systematycznie co godzina.

Otrzymano następujące dane:

Czas	*d*-gazu
1. po 10 min. od rozpoczęcia pirogenacji	0,492
2. po 25 min.	0,447
3. „ 1 godz.	0,360
4. „ 2 godz.	0,298
5. „ 3 godz.	0,266
6. „ 4 godz.	0,257

Uwaga. Ciężary właściwe były określane w próbach, zaczerpniętych z przewodów gazów (po przemywaczu) wprost do aparatu Schilling'a, zawierały one pewną ilość „mgły" smołowej, co podwyższało ciężar właściwy. Próba przeciętna z 2, 3 i 4-tej godziny, zebrana w gazomierzu, dała po pewnym czasie $d = 0{,}236$.

Widzimy tu, pomimo utrzymywania stałej temperatury [$\sim 800^0$], ciągły przez pierwsze godziny spadek ciężaru właściwego gazu, co daje się wytłumaczyć w sposób najprostszy przez wzrastanie katalitycznego działania wydzielanej sadzy.

W II-giej części tegoż doświadczenia, wykonanej w tej samej retorcie, bez usunięcia wydzielonej uprzednio w I-szej części sadzy, obniżono temperaturę pirogenacji o 100°, utrzymując ją w poziomie 690° – 720°.

Otrzymano:

Czas:	*d*-gazu	Temperatura
7. po 5 godz. (od początku I-szej części)	0,253	700°
8. po 6 godz.	0,227	720°
9. po 7 godz.	0,268	690°
10. po 8 godz.	0,252	700°

Przeciętna próba z gazomierza dała $d = 238$.

A więc pomimo obniżenia temperatury o 100° ciężar właściwy gazu zatrzymał się na poziomie, do którego doszedł w $t = 800°$, co potwierdza przypuszczenie o katalicznem działaniu wytworzonej sadzy.

Zastanawiając się nad przyczynami, które mogą wywoływać rozkład benzyny i nafty na sadzę i wodór, zachodzący już we względnie niskiej temperaturze 700°, podczas kiedy destylaty cięższe (olej gazowy i t. d.) znoszą $t = 700°$, a nawet 750°, bez znaczniejszego w tym kierunku rozkładu, doszliśmy do przypuszczenia, że przyczyną główną jest nie tyle „lekkość“ tych destylatów, ile ich skład chemiczny, mianowicie znacznie większa w nich (szczególniej w benzynie) zawartość węglowodorów alifatycznych nasyconych, aniżeli we frakcjach wyżej wrzących, które dla rop Małopolskich bezparafinowych, (jak Krośnieńska) bogatsze są w węglowodory innych typów: naftenowe, wielonaftenowe, aromatyczne. Otóż węglowodory alifatyczne są znacznie mniej trwałe i odporne na działanie wysokiej temperatury, aniżeli naftenowe, a szczagólniej aromatyczne.

Zrobiwszy takie przypuszczenie, rozumowaliśmy dalej jak następuje: jeżeli przypuszczenie to jest słuszne, tedy „parafina“ z ropy, składająca się głównie z węglowodorów alifatycznych, powinna, pomimo wysokiego punktu wrzenia, rozkładać się w podobny sposób jak benzyna i nafta.

Doświadczenie wykazało, że rzeczywiście parafina w $t = 700° — 720°$ rozkłada się też na sadzę i względnie lekki gaz.

Tablica XXXV uwidocznia osiągnięte rezultaty.

Tablica XXXV.

Pirogenacja parafiny w 700° – 720°.

Ze 100 *kg* parafiny otrzymano:

1. Smoły	2,0%	
2. Gazu	43,5%	wagowych czyli 90 m^3

3. Benzoli, wymytych w pochłaniaczu 4,5%
4. Sadzy w retorcie 48,0%
5. Straty 2,0%

Ciężar właściwy gazu = 0,380.

Olej lekki z pochłaniaczy dał:	$d^{15^0}/_{15^0}$	0,8831
	$n_D{}^{20^0}$	1,4990
Benzol surowy z niego:	$d^{15^0}/_{15^0}$	0,8793
	$n_D{}^{20^0}$	1,4996
Toluol surowy:	$d^{15^0}/_{15^0}$	0,8691
	$n_D{}^{20^0}$	1,4660

Otrzymana przez pirogenację benzyny sadza daje przy rozcieraniu na papierze ładny tłusty połysk, przypominający grafit lub lepsze gatunki sadzy lampowej. Siłę kryjącą po zmielaniu i odsianiu posiada dosyć wysoką, nie dorównywującą jednak wyższym gatunkom sadzy drukarskiej. Ciężar właściwy tej sadzy, po wymyciu z niej zapomocą kwasów żelaza (z retorty!) = ok. 1,90' czyli przewyższa ciężar właściwy nawet sadzy lampowej kilkakrotnie kalcynowanej. Z tego względu wydaje się nam sadza ta materjałem szczególniej przydatnym do wyrobu węgli elektrotechnicznych [1]), zamiast sadzy lampowej i grafitu.

Dalsze doświadczenia techniczne nad otrzymywaniem sadzy i wodoru technicznego z destylatów ropy naftowej znajdują się w toku [2]).

IV. Szczegółowe analizy gazów pirogenacyjnych.

W pierwszej części naszych badań (Przemysł Chemiczny, r. 1921, str. 241—242) wskazywaliśmy już, że dla mieszanin gazowych w rodzaju gazów od pirogenacyi ropy, zawierających obok nieznacznych ilości CO_2, CO, N_2 głównie węglowodory „ciężkie“, H_2 i CH_4, a obok ostatniego wyższe homologi (C_2H_6 i inne), — zwykła absorbcyjna metoda analizy, uzupełniona przez „eksplozję“, daje rezultaty nieścisłe, co zostało już dawniej wyjaśnione przez różnych autorów.

Doświadczenia, wykonane w pracowni naszej przez pp. M. Struszyńskiego i J. Liwowskiego, wykazały, że nawet mieszanina H_2 i CH_4 bez domieszki C_2H_6 i t. d., analizowana metodą eksplozyjną (nad rtęcią), daje rezultaty nieścisłe, i że rezultaty te zależne są od ciśnienia, pod którym

[1]) Wyższemu ciężarowi właściwemu węgla odpowiada większe przewodnictwo elektryczne.

[2]) Doświadczenia te posłużyły nam do opracowania zgłoszonego do opatentowania sposobu otrzymania sadzy i technicznego wodoru z destylatów ropy oraz sposobu otrzymywania mieszaniny azotu i wodoru, przydatnej do wytwarzania syntetycznego amonjaku.

znajduje się mieszanina gazowa poddawana eksplozji. Np. mieszanina z 50% H_2 i 50% CH_4 wykazała:

	CH_4	H_2	Suma
1. Pod ciśnieniem zmniejszonem o 20 $^m/_m$ słupa rtęci	43,7%	45,7%	89,4%
2. Pod ciśnieniem normalnem	46,3%	47,0%	93,3%
3. Pod ciśnieniem zwiększonem o 30 $^m/_m$ słupa rtęci	47,8%	48,2%	96,0%

Również niezupełnie pewną okazała się przy dokładnem sprawdzeniu metoda Winkler'a spalania wodoru nad azbestem palladowanym; przy spalaniu w $t = 300^0 - 400^0$ wodór spala się jakoby całkowicie, metan zaś nawet w 400^0 nie zaczyna się spalać, gdyż wymaga do tego 550^0.

Sprawdzenie metody na mieszaninie z 50% H_2 i 50% CH_4 wykazało, że do $t = 250^0$ metan rzeczywiście nie spala się zupełnie, lecz H_2 nie spala się jeszcze do końca; w temperaturze zaś powyżej 400^0 ($400^0 - 420^0$) wodór spala się całkowicie, lecz jednocześnie pewna ilość metanu ulega też spaleniu. Wymaga więc ta metoda bardzo ścisłego trzymania się temperatury ok. $350^0 - 380^0$.

Zatrzymaliśmy się wtedy na metodzie podwójnego spalania nad tlenkiem miedzi, w interpretacji opracowanej przez pp. Ubelohde i Czakó [według Engler-Höfer, das Erdöl, t. IV, str. 214 i nast.]. W metodzie tej pierwsze spalanie prowadzi się w $t = 270^0 - 275^0$, spalaniu ulega H_2 ewentualnie i CO, o ile z mieszaniny uprzednio nie był pochłonięty. Spalanie drugie przeprowadza się w $t =$ ok. 800^0 (temperat. czerwonego żaru), spalaniu ulega CH_4, C_2H_6 i t. d. Z danych tego drugiego spalania można obliczyć oprócz zawartości CH_4 również zawartość C_2H_6 (gdyby obok C_2H_6 nie było wyższych homologów).

Ogólny przebieg analizy był następujący:

1. Oznaczanie CO_2 przez absorbcję ługiem potasowym.
2. Oznaczanie węglowodorów t. zw. ciężkich, które w badanych przez nas gazach, po uprzedniem wymyciu benzoli w pochłaniaczach olejowych, składają się prawie wyłącznie z węglowodorów olefinowych (C_2H_4, C_3H_6) — przez absorbcję wodą bromową.
3. Oznaczanie O_2 przez absorbcję alkalicznym roztworem pirogalolu.
4. Oznaczanie H_2 i CO przez pierwsze spalanie nad CuO w $t = 270^0 - 275^0$.
5. Oznaczanie CH_4 (ewent. i C_2H_6) przez drugie spalanie nad CuO w $t = \backsim 800^0$.
6. Wyliczanie N_2 z różnicy.

Wszystkie pomiary staraliśmy się wykonać z możliwą dokładnością, stosując rtęciową biuretę Hempla z rurą kompensacyjną oraz całość urządzenia zbliżoną do używanej przez Ubelohde-Czakò. Do analizy braliśmy przeważnie przeciętne próby gazu, zbierane w gazomierzach (nad wodą, nasyconą

danym gazem) w różnych okresach trwania pirogenacji; niekiedy — próby doraźne, zbierane w naczyńkach z przyszlifowanymi korkami.

O ścisłości osiąganych przez nas rezultatów świadczyć może fakt dostatecznej zgodności między rezultatami kilkakrotnie powtarzanej analizy tego samego gazu; różnice w zawartości poszczególnych składników nie przekraczały 0,1%. Porównaj np. dane tablicy XXXVI.

Tablica XXXVI.

Analizy gazu od pirogenacji benzyny w 650°—670°.

	1-sza analiza	2-ga analiza
CO_2	0,35%	0,35%
O_2	0,46%	0,51%
CO	0,46%	0,45%
H_2	19,86%	19,77%
C_nH_{2n}	16,35%	16,42%
CH_4	57,60%	57,52%
C_2H_6	1,02%	0,96%
N_2	3,90%	3,98%

Ciężary właściwe gazów oznaczaliśmy zapomocą znanego aparatu Schilling'a, sprowadzając je do normalnych warunków.

Dla wielu przypadków porównywano ciężar właściwy, określony bezpośrednio, z ciężarem właściwym, obliczonym z analizy gazowej i z ciężarów właściwych poszczególnych składników. Znaleziono wszędzie dostateczną zgodność, co świadczy o dokładności jednych i drugich określeń.

Ciepło spalania i wartość opałową określano zapomocą kalorymetru Junkers'a (ostatniego typu). Dla większości gazów pirogenacyjnych o znacznej zawartości węglowodorów olefinowych nie udawało się otrzymać nieświecącego płomienia. Spalano wobec tego mieszaninę badanego gazu ze zwykłym gazem świetlnym, w ściśle określonym stosunku, np. 1:1 lub 1:2, określając jednocześnie ciepło spalania i wartość opałową gazu świetlnego, — a następnie obliczano w łatwy do zrozumienia sposób ciepło spalania badanego gazu.

Dla znacznej liczby próbek gazu obliczano ciepło spalania z analizy gazowej i ciepła spalania poszczególnych składników. Znajdywano zawsze dostateczną zgodność między bezpośredniem określeniem i obliczonem z analizy.

Rezultaty analiz zestawiamy w tablicach XXXVII i XXXVIII. Tablica XXXVII podaje porównawcze zestawienie analiz gazów z różnych gatunków rop; tablica XXXVIII — z różnych destylatów ropy Krośnieńskiej.

Tablica XXXVII

Analizy gazów po pirogenacji różnych gatunków rop.

1.	Nr doświadczenia	V	VI	I'
2.	Gatunek ropy	Borysławska	Bitkowska	Krośnieńska
3.	Temperatura pirogenacji	700°—720°		600°—620°
4.	Ciężar właściwy gazu:			
	a) znaleziony bezpośrednio	0,605	0,589	0,848
	b) wyliczony z analizy gazu	0,597	0,592	—
5.	Skład chemiczny gazu:			
	CO_2	0,24	0,27	0,42
	O_2	0,34	0,38	0,19
	CO	0,24	0,27	0,51
	H_2	14,38	17,16	6,81
	C_nH_{2n}	19,35	21,93	34,51
	CH_4	58,81	54,55	28,94
	C_2H_6	3,44	3,18	26,05
	N_2	3,01	2,26	2,57
6.	Ciepło spalenia, Cal/m^3	10.198	9.681	13.600
7.	Wartość opałowa, Cal/m^3	9.600	9.150	12.900
8.	Węglowodorów olefinowych, C_nH_{2n}, m^3 ze 100 *kg* ropy	11,12 m^3	14,39 m^3	13,8 m^3

Tablica XXXVIII

Analizy gazów po pirogenacji różnych destylatów ropy.

1.	Nr doświadczenia	VII	VIII	IX	X	XI
2.	Destylat poddany pirogenacji	Benzyna	Nafta	Olej gazowy	Oleje smarne	Gudron
3.	Temperatura pirogenacji	650°–670°		700°–720°		
4.	Ciężar właściwy gazu:					
	a) znaleziony bezpośrednio	0,560	0,522	0,535	0,555	0,559
	b) wyliczony z analizy gazu	0,555	0,519	0,530	0,556	0,551
5.	Skład chemiczny gazu:					
	CO_2	0,35	0,20	0,54	0,8	0,8
	O_2	0,49	0,20	0,30	0,5	0,6
	CO	0,46	0,30	0,30	0,4	3,2
	H_2	19,82	24,34	25,00	18,5	25,8
	C_nH_{2n}	16,39	16,36	17,20	13,3	11,8
	CH_4	57,56	56,22	52,26	60,7	47,4
	C_2H_6	0,99	—	—	—	—
	N_2	3,94	2,48	4,40	5,8	10,4
6.	Ciepło spalenia, Cal/m^3	8.837	8.520	8.294	8.316	7.236
7.	Wartość opałowa, Cal/m^3	8.320	8.010	7.810	7.720	6.600
8.	Węglowodorów olefinowych, C_nH_{2n}, m^3 ze 100 *kg* surowca	11,75 m^3	10,65	9,65	7,39	5,73

Wnioski z tablicy XXXVII:

1. Między gazem z ropy Borysławskiej i Bitkowskiej w $t = 700^0 - 720^0$ niema większej różnicy co do składu chemicznego.

2. Gaz z ropy (Krośnieńskiej) przy temperaturze pirogenacji $600^0 - 620_0$ różni się wybitnie od gazów przy temperaturze pirogenacji wyższej $= 700^0 - 720^0$ przez znacznie większą zawartość węglowodorów nienasyconych [34,5% zamiast 19,3 i 21,9%], znacznie mniejszą zawartość wodoru [6,8% zamiast 14,4% i 17,2%] i metanu [28,9% zamiast 58,8 i 54,6%] oraz znacznie wyższą zawartość etanu (i wyższych homologów) [26,0% zamiast 3,4 i 3,2%].

3. Ciepło spalania dla gazów z ropy przy temperaturze pirogenacji $= 700^0 - 720^0$ wynosi $\backsim$ 9.500 — 10.000 *Cal.*/m^3, a wartość opałowa — 9.000 — 9.500 *Cal.*/m^3; przy temperaturze pirogenacji $= 600^0 - 620^0$ wartość opałowa wynosi ok. 13.000 *Cal.*/m^3.

Wnioski z tablicy XXXVIII:

1. Gaz z benzyny i nafty, aczkolwiek otrzymany w niższej temperaturze ($650^0 - 670^0$), zawiera więcej wodoru, a mniej węglowodorów nienasyconych, aniżeli z ropy całkowitej w $t = 700^0 - 720^0$.

2. W gazach z cięższych destylatów stopniowo zmniejsza się ilość węglowodorów nienasyconych [z oleju gazowego — 17,2%, z olejów smarnych — 13,3%, z gudronu — 11,8%]; zwiększa się zaś ilość „azotu". Trudno powiedzieć, czem jest w rzeczywistości ów „azot"; liczbę dla azotu otrzymywano, jako różnicę (100 — pozostałe składniki), odbijają się więc na niej wszystkie popełnione błędy.

3. Wartość opałowa dla gazu z ciężkich destylatów spada w miarę przejścia do destylatów najcięższych i dla gazu z gudronu wynosi już zaledwie 6.600 *Cal.*/m^3.

V. W sprawach technicznych, związanych z pirogenacją ropy.

a) W sprawie gazu t. zw. olejowego.

Nawet od wybitnych fachowców-gazowników trudno jest otrzymać wystarczającą odpowiedź na pytanie, dlaczego otrzymywanie gazu świetlnego z ropy lub jej mniej cennych destylatów i pozostałości (oleju gazowego, ropału, gudronu), choć znane i wypróbowane oddawna, nietylko nie rozwinęło się na szeroką skalę, lecz zostało zaniedbane i zeszło na plan daleki w porównanin z gazownictwem z węgla kamiennego.

Trudno powiedzieć, ażeby decydowała tu drożyżna surowca. Jeżeli zapomnimy o Niemczech, gdzie ropa (ewent. olej gazowy z ropy lub z węgla brunatnego) kalkulowały się drożej, niż węgiel, a zwrócimy uwagę na kraje o własnej znacznej produkcji ropy: Stany Zjednoczone, Rosję, Polskę, — to dojdziemy do wniosku, że stosunek cen ropy (oleju gazowego, ropału) do cen węgla kamiennego średniego gatunku nie przewyższał 3:1, spadając

często do 2:1, czyli do stosunku kalorycznej ich wartości. Jeżeli zważymy dalej, że z jednostki ropy uzyskujemy (w 700°—720°) ∾ 2 razy więcej gazu na objętość, a ok. 4 razy więcej na wartość opałową (porównaj tablicę XII w I-szej części naszych badań), to dojdziemy do wniosku, że ropa, jako surowiec na gaz, powinna wytrzymywać kalkulację.

Jako inną przyczynę wskazywano nam pewne trudności techniczne, napotykane przy otrzymywaniu gazu z ropy w porównaniu z gazem z węgla, szczególniej przy produkcji na wielką skalę. Wielka ilość retort, trudność regulowania przepływu ropy i temperatury, pękanie retort (surowcowych, szamotowych), szybkie zużywanie retort (surowcowych) i t. d., — niewątpliwie są to poważne braki techniczne, ale przecież wcale nie takie, których nie potrafiłaby pokonać współczesna technika. Technika urządzeń pirogenacyjnych do ropy pozostała nieomal w niemowlęctwie, prawie w tym stanie, w jakim kilkadziesiąt lat temu została w życie wprowadzona. Gdyby współczesna wielka gazownia spróbowała pracować w pierwotnych „retortach" Murdoch'a, nie mogłaby zapewne wytrzymać konkurencji nawet ze — świeczką łojową. Gazownictwo węglowe doskonali się pod względem urządzeń technicznych w przeciągu całego stulecia, nieomal z roku na rok, podczas kiedy gazownictwo „olejowe" od dawna stoi w miejscu.

Jako jedną ze stron ujemnych gazu ropowego wymienia się też zbyt wysoką wartość opałową tego gazu (sic!) w porównaniu z węglowym 9.000 — 10.000 *Cal.* zamiast 4.500—5.000 *Cal./m*^{3}. W zwykłych Bunsenowskich palnikach, konstruowanych oczywiście na gaz świetlny weglowy, gaz ropowy pali się kopcącym płomieniem, z powodu dopływu niewystarczającej ilości powietrza. Wiemy jednak, że są też budowane palniki na gazy o tak wysokiej lub nawet wyższej wartości opałowej [1]). Zresztą, przez mieszanie gazu olejowego z gazem uboższym, np. z gazem wodnym, można nie zmieniając palników też doprowadzić sprawę do pożądanego rozwiązania. Istnieją pozatym dziedziny, w których wysoko-kaloryczny gaz olejowy pobił (nawet w Niemczech) zwykły gaz węglowy: jest nią przedewszystkiem oświetlanie wagonów kolejowych, dla którego sprężony gaz olejowy jest najtańszem i najwygodniejszem rozwiązaniem sprawy.

Przy sposobności warto zauważyć, że dziś Niemcy usilnie pracują nad suchą destylacją węgla w niskiej temperaturze, przy której otrzymują gaz wysoko-kaloryczny, zbliżony do olejowego. Niedługo, zapewne usłyszymy o zastosowaniach tego gazu w przemyśle!

Jedną z poważniejszych przyczyn, przeszkadzających rozpowszechnieniu gazownictwa ropowego, mogło być, zdaniem mojem, nienależyte wyzyskanie smoły, otrzymywanej w znacznej ilości, ok. 40% na wagę ropy. Kierując

[1]) W palnikach tych gaz wypływa przez węższy otwór, aniżeli w zwykłych Bunsenowskich, i pod nieco większem ciśnieniem, a więc z większą szybkością, potrzebną do wessania dostatecznej ilości powietrza.

całą uwagę na gaz, jego ilość i jakość, nie zwracano uwagi na smołę, traktując ją jako mało wartościowy odpadek, nie nadający się jakoby do przerobu na węglowodory aromatycsne. Dziś kiedy przykład fabryk w Baku dowiódł nam, że smoła ta jest dobrym materjałem do otrzymywania benzolu i toluolu, kiedy ściślejsze prace wyjaśniły dokładnie warunki, które trzeba zachować, ażeby otrzymać smołę czystoaromatyczną, wiemy, że smoła od pirogenacji ropy jest pierwszorzędnym surowcem dla przemysłu syntetyczno-organicznego, a ten fakt, że otrzymujemy jej z ropy 40% zamiast 5% z węgla, staje się czynnikiem nie ujemnym, lecz dodatnim, przeważającym szalę na stronę ropy.

Dzięki też ścisłym naszym badaniom wiemy, że gaz z ropy, po skropleniu smoły, zawiera jeszcze 6—7% licząc na ropę (100—120 *gr* w m^3 gazu) benzolu i toluolu, które z łatwością mogą być z niego uzyskane przez wymywanie olejem chłonnym. Ten fakt nie był widocznie dawniej dostatecznie znanym i uwzględnianym, a niewymycie benzoli zmniejszało znacznie rentowność gazowni olejowej. Tu trzeba zauważyć, że wymycie „benzoli" z gazu ropowego, o wartości opałowej 9.000—10.000 $Cal./m^3$, nie budzi żadnych refleksji co do szkody, które mogłoby przynieść gazowi.

Dalej uważamy, że bardzo poważną przyczyną, która zahamowała rozwój właściwego gazownictwa ropowego, było wprowadzenie wyrobu gazu wodnego nawęglanego (karburowanego) ropą, właściwie gazem od pirogenacji ropy (oleju gazowego). Rozwiązało ono bardzo szczególnie sprawę zużytkowanie nadmiaru koksu retortowego, otrzymywanego w gazowniach węglowych, i wprowadziła do gazowni gaz z ropy w postaci ukrytej, było więc rzeczywiście dobrem rozwiązaniem bieżących niedomagań gazownictwa węglowego. Nic dziwnego, że wyszedłszy ze Stanów Zjednoczonych rozpowszechniło się szybko w Europie i dotarło do polskich gazowni w Kongresówce i Małopolsce. Zahamowało jednak jednocześnie rozwój gazownictwa ropowego w jego czystej postaci.

Nareszcie pozwalamy sobie dopatrywać się przyczyny niedorożwoju gazownictwa ropowego w rutynie technicznej. Gazownictwo powstało i rozwinęło się w Anglji, doskonaliło się aż do ostatnich czasów głównie w Anglji i Niemczech, a więc w krajach stojących zdala od obfitych źródeł ropy, sowicie zato zaopatrzonych w węgiel kamienny, szczególniej w znakomite węgle gazownicze i koksownicze. Nic dziwnego, że gazownictwo ropowe stało tam na planie dalszym. Inne zaś kraje, a szczególniej Polska, w dziedzinie gazownictwa żyły dotychczas głównie lub wyłącznie zapożyczaniem i naśladownictwem wzorów angielskich i niemieckich.

b) Jak instalować gaz wodny nawęglany ropą (olejem gazowym)?

Przy dzisiejszym sposobie wyrobu nawęglonego gazu wodnego, gaz wodny wytworzony w generatorze z koksu przechodzi przez uprzednio ogrzany

do wysokiej temperatury „karburator“, do którego wkrapla się jednocześnie olej gazowy, wychodzi więc z karburatora gaz wodny zmięszany z gazem, wytworzonym przez pirogenację z ropy. Gaz mieszany przechodzi przez chłodnicę, w której skrapla się smoła, poczem łączy się z gazem węglowym.

Na 1 m^3 gazu mieszanego (czyli wodnego nawęglonego) zużywa się ok. 350—400 *gr* oleju gazowego; 1 *kg* oleju gazowego w 750° daje około 0,75 m^3 gazu, z 350—400 *gr* otrzyma się więc ok. 0,30 m^3 gazu, czyli że gaz mieszany zawiera w 1 m^3 : ok. 0,70 m^3 gazu wodnego i ok. 0,30 m^3 gazu od pirogenacji oleju gazowego. Z 350—400 *gr* oleju gazowego w $t = 750^0$ otrzymuje się ok. 35 *gr* benzolu i toluolu, które, szczególniej benzol, całkowicie prawie przechodzą do gazu wobec wysokiego stosunku : $\frac{\text{gaz } (m^3)}{\text{smoła } (kg)}$, mianowicie: ok. $\frac{1}{0,10} = 10$ [dla zwykłego gazu świetlnego węglowego: ok. $\frac{30}{5} = 6$, dla gazu z ropy: ok. $\frac{60}{40} = 1,5$], to też w gazie nawęglonym zawartość benzoli wynosi 25—30 gr/m^3, w smole zaś pozostają zaledwie nieznaczne ilości benzoli.

Benzole z gazu wodnego nawęglonego nie są dotychczas wymywane. Oczywiście możnaby to było robić, licząc się z pewnem obniżeniem wartości opałowej gazu. Wymycie benzoli z gazu, wobec względnie niskiego ich stężenia w gazie, wymagałoby znacznej ilości oleju chłonnego; stężenie benzoli w oleju chłonnym wynosiłoby zapewne ok. 2%, a więc ilość oleju chłonnego równałoby się 50-krotnej ilości wymytych benzoli.

Przy pochłanianiu „benzoli“ z gazu ropnego, zawierającego jak widzieliśmy 100—120 *gr* benzoli w m^3, stężenie benzoli w oleju chłonnym udaje się z łatwością doprowadzić do 10%. Że tak jest rzeczywiście, o tem stale przekonywaliśmy się w naszych doświadczeniach pirogenacyjnych.

Pirogenacja ropy w karburatorze zachodzi w zmiennej temperaturze, spadającej np. od 800° do 700° w czasie każdego perjodu karburowania; ilość i jakość benzoli jest wobec tego również zmienna, co obniża ich wartość techniczną.

O wiele lepsze, zdaniem naszem, rezultaty co do jakości i ilości „benzoli“ oraz kosztów ich wymywania z gazu dałoby się osiągnąć, gdyby operację pirogenacji ropy oddzielić od operacji mieszania gazu pirogenacyjnego z gazem wodnym. Oddzielnie wytworzony gaz pirogenacyjny dopiero po przejściu przez chłodnicę i p o c h ł a n i a c z b e n z o l i byłby łączony z gazem wodnym. Schemat fabrykacji przedstawiłby się wtedy jak wskazuje rys. 2-gi [1]). (p. str. 295).

Ta niewielka zmiana w układzie aparatów pozwoliłaby nam:

---

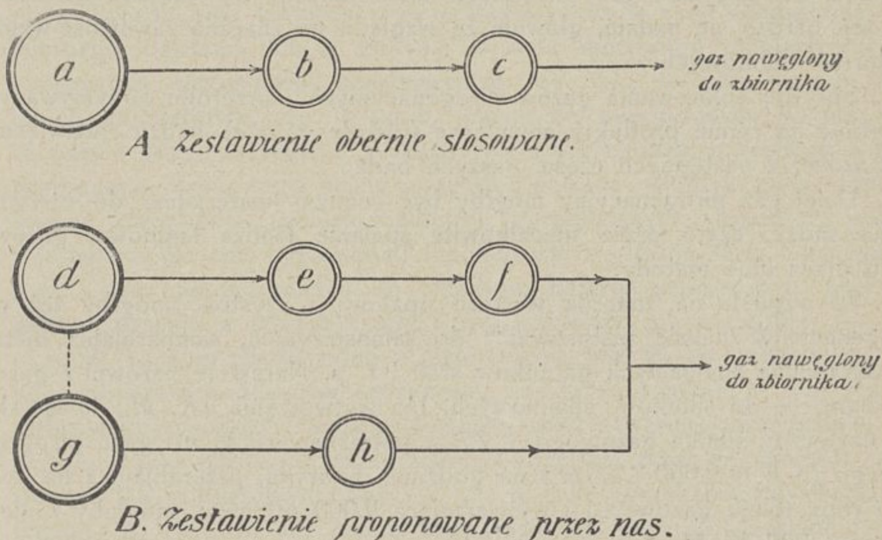
[1]) Sposób ten jest przedmiotem naszego zgłoszenia patentowego. *K. S.*

1. Posiadać w gazie olejowym ok. 100—120 *gr* benzoli w m^3, których wymywanie olejem chłonnym byłoby bardzo ułatwionem, bo stężenie ich w oleju chłonnym mogłoby wynosić 10%.

2. Otrzymać ok. 40% na wagę przerobionego oleju dobrej aromatycznej smoły o znacznej zawartości benzoli.

3. Uniezależnić do pewnego stopnia proces pirogenacji ropy od procesu otrzymywania gazu wodnego: prowadzić pirogenację w warunkach najodpowiedniejszych np. dla otrzymywania potrzebnych węglowodorów aromatycznych, zmieniać ustosunkowanie gazu wodnego do gazu olejowego i t. d.

4) Tanim kosztem i bez ujmy dla jakości gazu uzyskiwać znaczne ilości benzoli: na każdy m^3 gazu nawęglonego ok. 35—40 *gr* czystego benzolu i toluolu.



Ryc. 2.

Zestawienie aparatów do otrzymywania gazu wodnego nawęglonego olejem.

a = generator gazu wodnego; *b* = nawęglacz (karburator); *c* = chłodnica lub przemywacz; *d* = generator gazu olejowego; *e* = chłodnica; *f* = pochłaniacz benzoli; *g* = generator gazu wodnego; *h* = przemywacz.

Oprócz gazowni „mieszanych", wytwarzających mieszany gaz: zwykły węglowy z gazem wodnym nawęglonym, da się też pomyśleć gazownia, wytwarzająca wyłącznie gaz wodny z kupnego koksu (ewentualnie z chudych węgli), nawęglony gazem z ropy. Da się nawet pomyśleć gaz mieszany, dorównujący co do wartości opałowej zwykłemu gazowi świetlnemu, wytwarzany przez zmieszanie gazu generatorowego lub pół wodnego z gazem z ropy w stosunku np. 1:1; wreszcie przez mieszanie z gazem ropowym innych

ubogich gazów technicznych, np. gaz z torfu, z drzewa, gazów wielkopiecowych i t. p.

Gaz z ropy, jako podstawa o wysokiej wartości opałowej, pozwala nam, jak widzimy, na wytwarzanie rozmaitego rodzaju gazów świetlnych i cieplnych przy użyciu rozmaitych innych mniej cennych materjałów i sposobów. A przytem zawsze, jako produkt uboczny, możemy otrzymać znaczną ilość „benzoli" i smoły. Np. dla gazu generatorowego, ulepszonego przez gaz z ropy — na 1 m^3 gazu świetlnego — 100 *gr* czystych benzoli. [Zwykły gaz świetlny na 1 m^3 gazu daje ze smoły ok. 3 *gr* czystych benzoli, ewentualnie jeszcze ok. 25 *gr* przez wymywanie z gazu].

c) Inne zastosowania gazu od pirogenacji ropy.

Najważniejszem z nich byłoby zastosowanie gazu pirogenacyjnego, jako surowca do otrzymywania produktów chemicznych. Do takich zastosowań gaz ten bardzo się nadaje, głównie ze względu na znaczną zawartość węglowodorów olefinowych.

Sprawie chlorowania gazów pirogenacyjnych i przerobu otrzymywanych chlorków na cenne produkty chemiczne (glikole i inne) będzie poświęcony opis jednej z następnych części naszych badań.

Dalej gaz pirogenacyjny mógłby być cennym materjałem do otrzymywania sadzy, czyto przez niecałkowite spalanie (sadza lampowa, gazowa) czyto przez inne metody.

Ze względu na znaczną wartość opałową i czystość mógłby też gaz pirogenacyjny znaleźć zastosowanie do samospawania, samokrajania metali, do wytapiania specjalnych gatunków stali i t. p. Nareszcie, narówni z gazem ziemnym, — do silników spalinowych. Do wytworzenia 1*K. M.*, licząc skutek użyteczny silnika gazowego = 25%, potrzeba $\backsim$ 0,28 m^3 gazu pirogenacyjnego (o $W = 9.000$ *Cal.*/m^3) na godzinę. Fabryka, przerabiająca na dobę 10 *t* ropy (oleju gazowego) i wytwarzająca 9.000 m^3 gazu, mogłaby z niego osiągnąć 900 *K. M.*

d) O urządzeniach do pirogenacji ropy.

Do wykonania pirogenacji ropy, np. w celu otrzymywania gazu i smoły aromatycznej, służą zwykle retorty z żelaza lanego, ze stali lanej lub szamotowe, poziome lub pionowe, ogrzewane (z zewnątrznej powierzchni) w piecach retortowych do odpowiednio wysokiej temperatury. Urządzenia takie posiadają poważne braki. Pękanie retort, szybkie przepalanie i zużywanie powodują znaczne koszty remontowe. Regulowanie temperatury retort w poszczególnych piecach, szczególniej przy wielkiej produkcji, wymagającej dziesiątków pieców, trudne jest do urzeczywistnienia, a niezachowanie odpowiedniej temperatury, jak już wiemy, ujemnie wpływa na otrzymywane rezultaty.

Praktyczniejszymi w użyciu są t. zw. „generatory" do otrzymywania gazu z ropy, w postaci szybów wypełnionych ogniotrwałą cegłą. Rysunki i opis takich generatorów można znaleźć np. w znanym podręczniku gazo-

wnictwa Strache'go i inn. Zbliżone są do nich t. zw. karburatory i przegrzewacze, stosowane przy otrzymywaniu gazu wodnego nawęglonego. Generatory takie pracują perjodycznie: przez pewien czas są ogrzewane, np. zapomocą ropału, smoły z ropy lub gazu generatorowego, a następnie służą do pirogenowania wkraplanej do nich ropy (oleju gazowego) przez bezpośrednie zetknięcie ropy z nagrzanemi do $\sim 800^0$ cegłami. Aparaty takie są tańsze, zużywają mniej paliwa, wymagają mniej i mniej kosztownego remontu. Posiadają jednak jeszcze ten brak, że względnie szybko zostają ochładzane przez wkraplaną ropę i że temperatura pirogenacji w każdym perjodzie zmienia się szybko, spadając w znacznych granicach, np. od 800^0 do 600^0.

Brakom tym stara się zaradzić pomyślany przez nas sposób i urządzenie do pirogenacji ropy [1]), szczególniej odpowiednie do pirogenacji wielkich mas ropy. Sposób nasz korzysta z generatorów, lecz w celu zapewnienia równomiernego działania ich a głównie w celu możliwego zmniejszenia wahań temperatury pirogenacji, urzeczywistnia się tak, że cały szereg (baterja) takich generatorów, np. 6 sztuk, łączy się między sobą w ten sposób, że pary i gazy, wytwarzane z ropy, mogą przechodzić z każdego z nich do następnego. Prócz tego każdy generator posiada: dopływ ropy, dopływ dla gazów (ewentnalnie paliwa ciekłego), ogrzewających generator, połączenie z kominem (na czas ogrzewania) i połączenie z główną rurą, odprowadzającą gazy i pary po pirogenacji do chłodnic. Baterja generatorów, np. z 6-ciu naczyń, pracuje w sposób ciągły i systematyczny, jak następuje:

W każdym czasie jeden z generatorów (np. I) jest wyłączony z ogólnego obiegu i poddawany ogrzewaniu, np. przez spalanie w nim gazu generatorowego; produkty spalania wychodzą przez otwarcie odpowiedniej zasuwy do komina, ewentualnie po uprzedniem przejściu przez regenerator czy rekuperator lub podgrzewacz ropy i t. p., w celu wyzyskania zawartego w nich ciepła. W tym samym czasie ropa idzie na generator sąsiedni następny z kolei, a więc np. II, przez otwarty odpowiedni wentyl ropowy. Tęn generator II jest w danym czasie w baterji ostatnim, najbardziej już wystudzonym. Para ropy z generatora II przechodzi przez dalsze generatory: III, IV, V i VI przy otwartych odpowiednich zasuwach. W każdym z tych następnych generatorów pary ropy, przy ustalonym biegu baterji, poddane zostają działaniu wciąż wzrastającej temperatury, aż z generatora VI pary i gazy wychodzą przegrzane ostatecznie, np. do $700^0 - 720^0$, do hydrauliki i chłodnic. W następnym perjodzie zostaje wyłączony i poddany ogrzewaniu generator II, ropa idzie na III, a produkty pirogenacji wychodzą z ogrzanego przedtem I, i t. d., i t. d.

Wskazany sposób wykonania pirogenacji pozwala poddawać pary ropy

---

[1]) Stanowiące przedmiot naszego zgłoszenia patentowego. *K. S.*

działaniu stopniowo wzrastających temperatur, aż do osiągnięcia ustalonej przez doświadczenia temperatury najwyższej, np.: w generatorze ostatnim w szeregu (w danej chwili), np. w II, osiągają pary ropy $t = 500^0 - 550^0$, w następnym III — $t = 550^0 - 600^0$, w IV — $600^0 - 650^0$, w V — 650^0—700^0, w czołowym VI — $700^0 - 750^0$.

Rozważania teoretyczne, częściowo potwierdzone przez doświadczenia, prowadzą nas do wniosku, że takie stopniowe „łagodne“ podnoszenie temperatury par ropy zapewnia lepszą wydajność węglowodorów aromatycznych, szczególniej benzolu i toluolu. Prócz tego, ponieważ na każdy z generatorów przypada tylko część całkowitej pracy przegrzania par ropy, np. po 50^0, urządzenie pozwala utrzymywać dotąd stałą temperaturę ostatecznego przegrzania, wahającą się w granicach $20^0 - 40^0$.

Ponieważ wpuszczanie zimnej ropy do ostatniego generatora znacznie oziębiałoby go, co naruszałoby szybko prawidłowość pracy baterji, przeto uzupełniamy baterję przez zastosowanie sposobu wprowadzania ropy, polegającego na tem, że ropę (olej gazowy) przed wprowadzeniem do właściwego aparatu pirogenacyjnego, poddajemy przegrzaniu w postaci cieczy, np. do 400^0—450^0 (np. zapomocą gazów spalinowych odchodzących z ogrzewanego generatora), pod znacznem ciśnieniem, np. 20 - 25 atm. Przegrzewanie takie można urzeczywistnić w przegrzewaczu (w postaci np. wężownicy) o ciągłem działaniu, przez który pompa przepycha z dostateczną a znaczną szybkością (w celu uniknięcia przepalania, tworzenia się koksu) ropę lub odpowiedni destylat pod wskazanem ciśnieniem. Ropa wpuszczona do generatora w postaci rozpylonej, trafiając pod zwykłe ciśnienie, odparowuje głównie kosztem własnego ciepła, przez co zostaje zaoszczędzone ciepło generatora. Prócz tego takie wprowadzanie ropy pozwala rozprowadzić ją w generatorze równomierniej w postaci pary.

VI. W sprawie teorji pirogenacji ropy naftowej.

Rezultaty, osiągnięte w doświadczeniach naszych nad pirogenacją ropy i jej destylatów, pozwalają nam już dzisiaj na wypowiedzenie pewnych przypuszczeń co do przebiegu reakcyj pirogenetycznych. Wyłożone niżej przypuszczenia opieramy zresztą nietylko na własnych doświadczeniach, lecz czerpiemy do nich materjał także z doświadczeń i uogólnień, dawniej przez innych badaczy znalezionych, o ile są one w zgodzie z naszymi rezultatami i uogólnieniami; prócz tego korzystamy z danych ogólnych, dotyczących pirogenetycznego rozkładu węglowodorów, bez lub przy udziale katalizatorów, głównie ze znanych prac P. Sabattier'a[1]) i jego szkoły.

Na przypuszczenia nasze patrzymy tymczasowo sami bardziej, jako na

[1]) P. Sabattier, La catalyse en chimie organique, wyd. II, 1920,

próbę usystematyzowania zjawisk, w celu ułatwienia sobie ułożenia programu dalszych badań nad teorją pirogenacji, aniżeli na hypotezy naukowe.

Ponieważ ropa naftowa i jej destylaty składają się prawie wyłącznie z węglowodorów, jest więc sprawa pirogenacji ropy sprawą pirogenetycznego rozkładu węglowodorów.

W ropach naftowych i jej destylatach znajdujemy, jak wiadomo, przedstawicieli głównie 3-ch grup węglowodorów: 1) węglowodory tłuszczowe nasycone (parafiny); 2) węglowodory naftenowe i 3) węglowodory aromatyczne[1]). W rozmaitych ropach i destylatach występują one, jak wiadomo, w rozmaitych ustosunkowaniach.

Nasze ropy Małopolskie, na zasadzie niezbyt licznych dokonanych nad nimi badań, określamy zwykle, jako ropy mieszane: naftenowo-parafinowe. Na zasadzie dokonanych przez nas (nieogłoszonych tymczasem drukiem) badań nad kilku typowymi gatunkami rop małopolskich, możemy określenie to uzupełnić w sposób następujący:

1. Ropy Małopolskie należą do rop wybitnie „aromatycznych", zawierając we frakcjach benzynowych 10—15% węglowodorów aromatycznych, we frakcjach naftowych 20—25%, a we frakcjach olejowych jeszcze więcej.

2. Ropy Małopolskie zawierają nafteny w znacznych ilościach, wynoszących według naszych badań dla benzyn ok. 30—40%, a dla nafty prawdopodobnie jeszcze więcej.

Węglowodory olefinowe w benzynach i naftach zawarte są w zupełnie nieznacznych ilościach, w olejach w większych, zresztą prawdopodobnie w postaci wtórnie utworzonych wskutek rozkładów, zachodzących przy destylacji.

I. Z pomiędzy 3-ch podstawowych grup węglowodorów najmniej odpornymi na działanie wysokiej temperatury są najzasobniejsze w wodór węglowodory nasycone tłuszczowe.

Szczególniej mało odpornymi na działanie wyższych temperatur wydają się być węglowodory nasycone o długich łańcuchach (np. zawarte w technicznej parafinie). Już w temperaturach powyżej 200^0 (zreszą bardzo powoli), a szybciej i wyraźniej powyżej 300^0 ulegają one rozkładowi, którego pierwsza faza polega prawdopodobnie na rozerwaniu długiego łańcucha na dwa lub kilka krótszych, bardziej trwałych, z wytworzeniam węglowodorów nienasyconych (olefinowych) obok nasyconych. Np. z *n*-dekanu:

$$CH_3 . CH_2 . CH_2 . CH_2 . CH_2 - CH_2 . CH_2 . CH_2 . CH_2 . CH_3$$

może się utworzyć z rozerwaniem pośrodku łańcucha węglowego 1 cząsteczka *n*-pentanu i 1 cząsteczka *n*-pentenu.

$$C_{10}H_{22} \longrightarrow C_5H_{12} + C_5H_{10},$$

Niemniej łatwo, a może jeszcze łatwiej, ulegają oderwaniu boczne

---

[1]) Węglowodory tłuszczowe nienasycone (olefinowe i inne) występują w ropach zwykle w nieznacznych tylko ilościach.

łańcuchy nasycone o większej długości, z wytworzeniem również węglowodorów olefinowych obok nasyconych.

Np. z 3. *n*-amylo-pentanu: *n*-pentan + 3. penten.

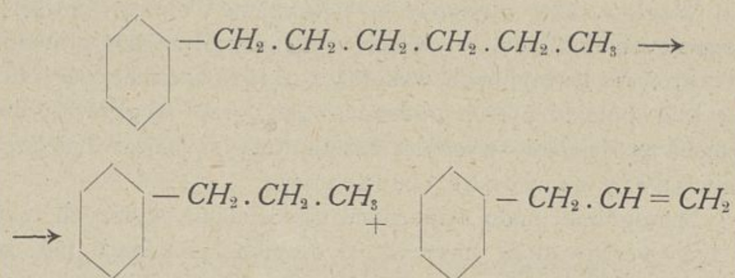
$$
\begin{array}{c}
\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad CH_3 \\
\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad | \\
\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad CH_2 \\
\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad | \\
CH_3\,.\,CH_2\,.\,CH_2\,.\,CH_2\,.\,CH_2\,.\,CH \\
\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad | \\
\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad CH_2 \\
\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad | \\
\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad CH_3
\end{array}
\longrightarrow
\begin{array}{l}
CH_3\,.\,CH_2\,.\,CH_2\,.\,CH_2\,.\,CH_3 + \\
+ CH_3\,.\,CH_2\,.\,CH = CH\,.\,CH_3.
\end{array}
$$

Węglowodory nasycone o łańcuchach krótszych (np. pentany, heksany) ulegają rozerwaniu już trudniej, z większą nieco szybkością dopiero w temperaturach wyższych, np. $300^0 - 400^0$, dając znów podobne produkty rozkładu np.

$$C_6H_{14} \longrightarrow C_3H_8 + C_3H_6$$

n-heksan ⟶ propan + propilen

Węglowodory naftenowe lub aromatyczne o długich bocznych łańcuchach alifatycznych (takie węglowodory zawarte są zdaniem naszem prawdopodobnie w ciężkiej nafcie) ulegają w odpowiednio wysokiej temperaturze podobnemu losowi w swej części alifatycznej, np.:



Jeszcze krótsze łańcuchy nasycone są jeszcze bardziej trwałe, np. propan ulega rozkładowi na metan i etylen:

$$C_3H_8 \longrightarrow CH_4 + CH_2 = CH_2$$

z dostateczną szybkością dopiero w temperaturach, np. $> 500^0$. Najprostszy z węglowodorów tłuszczowych nasyconych, metan CH_4, odznacza się już wielką odpornością, ulegając rozkładowi nawet w 900^0 zaledwie w nieznacznym stopniu.

W temperaturach dostatecznie wysokich, np. powyżej 500^0, obok opisanych reakcyj rozerwania dłuższych cząsteczek węglowodorów nasyconych na krótsze (nasycone i olefinowe), zaczyna zachodzić z wyraźną szybkością odrywanie wodoru (odwodornianie) z cząsteczek nasyconych z wytworzeniem nienasyconych (olefinowych).

Np. z n-heksanu tworzy się wodór i heksylen:

$$C_6H_{14} \longrightarrow H_2 + C_6H_{12}$$

z propanu $\longrightarrow$ wodór i propilen,
z etanu $\longrightarrow$ wodór i etylen.

Jeszcze trudniej nareszcie (np. powyżej 500°—600°) zachodzi prawdopodobnie dalsze odwodornianie węglowodorów olefinowych, z wytworzeniem węglowodorów dwuolefinowych (o dwuch podwójnych wiązaniach, np. erytrenu), acetylenowych (zapewne dopiero powyżej 700°—800° i to w ilościach nieznacznych) i inn., a w ostatecznym wreszcie rezultacie, np. powyżej 700°, — węgla i sadzy.

Ostateczny rozkład acetylenu na węgiel i wodór zachodzi wyjątkowo łatwiej, szybko nawet w niskiej temperaturze, co stoi niewątpliwie w związku z egzotermicznym charakterem tej reakcji:

$$C_2H_2 \longrightarrow C_2 + H_2 + 53{,}0\ Cal.,$$ [1])

podczas kiedy wszystkie dotychczas opisane reakcje: rozerwania cząsteczek i odwodornienia są reakcjami endotermicznemi:

$$C_nH_{2n+2} \longrightarrow H_2 + C_nH_{2n} - Q\ Cal.,$$

$$\text{np. } C_2H_6 \longrightarrow C_2H_4 + H_2 - 31{,}3\ Cal.$$ [1])

Tu musimy wskazać, że opisane reakcje rozkładu zachodzą niewątpliwie i w temperaturach znacznie niższych (np. odwodornienie już w temperaturach około 300°), aniżeli to było w różnych miejscach dla przykładu wskazane, lecz szybkości ich są wtedy bardzo nieznaczne i stopień rozkładu niewielki, a więc sam rozkład trudny do skonstatowania.

Że tak jest rzeczywiście, o tem przekonywa nas dowodnie uskutecznienie tych reakcyj, np. odwodorniania węglowodorów nasyconych, wobec odpowiednio wybranych katalizatorów, szczególniej *Ni, Fe, Cu, Pt.* i inn., w temperaturach ok. 300°. W badaniach naszych (patrz rozdział III-ci) mieliśmy możność przekonać się, że sadza znacznie przyspiesza rozkład benzyny lub parafiny na węgiel i wodór [2]).

Na osiągany stopień rozkładu oprócz temperatury wpływa niewątpliwie ciśnienie, pod którym zachodzi reakcja. Niestety, wpływ ciśnienia został dla reakcji tych, szczególniej w wysokich temperaturach, mało zbadany, zapewne z powodu znacznych trudności eksperymentalnych.

Ponieważ reakcje, o których dotychczas mówiliśmy, a więc reakcje rozerwania cząsteczki i szczególniej odwodornienia mamy prawo uważać za reakcje odwracalne (reakcji dysocjacji), np. $C_6H_{14} \rightleftarrows C_6H_{12} + H_2$, związane

[1]) Według danych Thomsena z Landolt-Börnstein, Physikalisch-chemische Tabellen, 1912, s. 908—909.

[2]) Temperatury rozkładu, przytoczone przez nas wyżej dla przykładu, dotyczą warunków stosowanych w praktyce, (np. przy pirogenacji ropy naftowej), w których znaczny stopień rozkładu zostaje osiągnięty bez udziału katalizatorów w krótkim czasie, np. kilku minut.

przy przebiegu w kierunku rozkładowym (dysocjacji), ze zwiększeniem objętości, wolno więc sądzić, że, stosownie do ogólnych prawideł, zwiększenie ciśnienia będzie przesuwało równowagę w kierunku otrzymania produktów uwodornienia, a zmniejszenie — w kierunku odwodornienia. Praktycznie biorąc, np. przy pirogenacji ropy naftowej, zwiększenie ciśnienia będzie zapewne prowadziło do łagodniejszego przebiegu reakcji rozkładu, z uzyskaniem większej ilości produktów pośrednich i z osłabieniem reakcji ostatecznego rozkładu [1]).

Oprócz i obok opisanych dotychczas reakcji rozkładowych zachodzą przy działaniu wysokich temperatur jednocześnie reakcje syntetyczne: uwodornienia, kondensacji, polimeryzacji, izomeryzacji, cyklizacji i t. p. Np. wodór, oderwany od bardziej złożonych cząsteczek, atakuje krótkie łańcuchy olefinowe (np. etylen), uwodorniając je do nasyconych (np. do etanu). Do reakcji kondensacji i polimeryzacji usposobione są szczególniej cząsteczki węglowodorów olefinowych (i dwuolefinowych) i acetylenowych. Np. z etylenu (szczególniej przy udziale katalizatorów i pod zwiększonem ciśnieniem) tworzą się węglowodory nasycone o dłuższych łańcuchach (np. pentan, heksan) oraz nieznaczne ilości naftenów [2]). Acetylen i niektóre jego homologi pod wpływem wysokiej temperatury (ewentualnie katalizatorów) tworzą, jak to wiadomo było z dawnych badań Berthelot'a (potwierdzonych przez nowsze ściślejsze badania Sabattier'a i inn.) — benzol i jego homologi.

Te wtórne reakcje syntetyczne występują zawsze, a szczególniej w bardziej wysokich temperaturach, obok podstawowych reakcyj rozkładu i sprawiają, że obok najprostszych związków gazowych (H_2, CH_4, C_2H_4, C_2H_6 i inn.) i produktu ostatecznego rozpadu — węgla, otrzymujemy zawsze, nawet wychodząc z węglowodorów nasyconych o niskim ciężarze cząsteczkowym, pewne ilości ciał wysoko wrzących, o wysokim ciężarze cząsteczkowym.

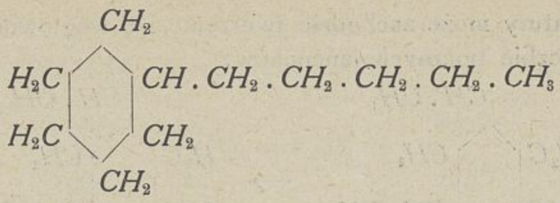
II. Następną grupę węglowodorów ropy naftowej, bardziej odporną na działanie wysokiej temperatury, aniżeli węglowodory nasycone tłuszczowe, stanowią węglowodory naftenowe, głównie pochodne cykloheksanu i cyklopentanu.

O ile posiadają one dłuższe boczne łańcuchy alifatyczne, to mogą już w niższych temperaturach ulegać zmianom, polegającym na rozerwaniu łańcucha bocznego, z wytworzeniem węglowodorów o nienasyconym bocznym łańcuchu, a wreszcie (w nieco wyższych temperaturach) na odwodornieniu bocznego łańcucha. W ten sposób np. z *n*-amylocykloheksanu:

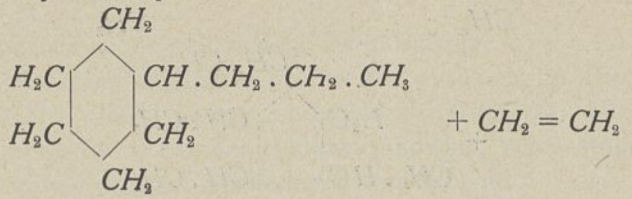
---

[1]) Uwzględnienie przy pirogenetycznym rozkładzie węglowodorów stanów równowagi w zależności od temperatury, ciśnienia, stężenia produktów reakcji oraz efektu termochemicznego rzuciłoby niewątpliwie dużo światła na jego przebieg; odkładamy jednak te sprawy do czasu zbadania obfitszego materjału faktycznego z literatury i własnych doświadczeń.

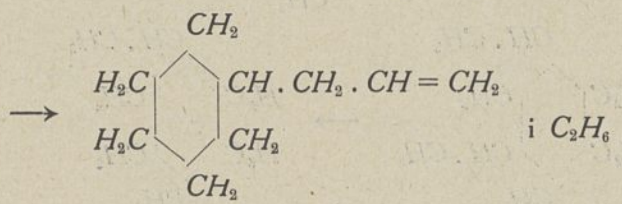
[2]) Ipatjew, cytowane według Sabattier, str. 77.



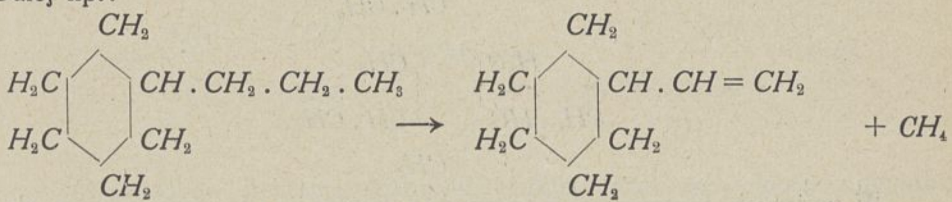
możemy sobie wyobrazić powstawanie:



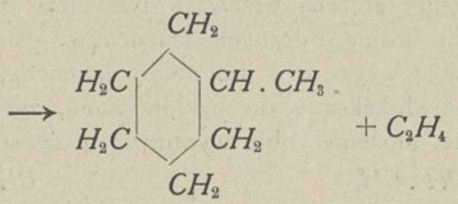
lub



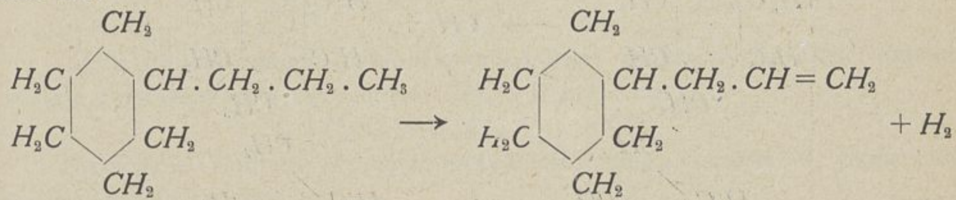
Dalej np.:



lub



albo też:

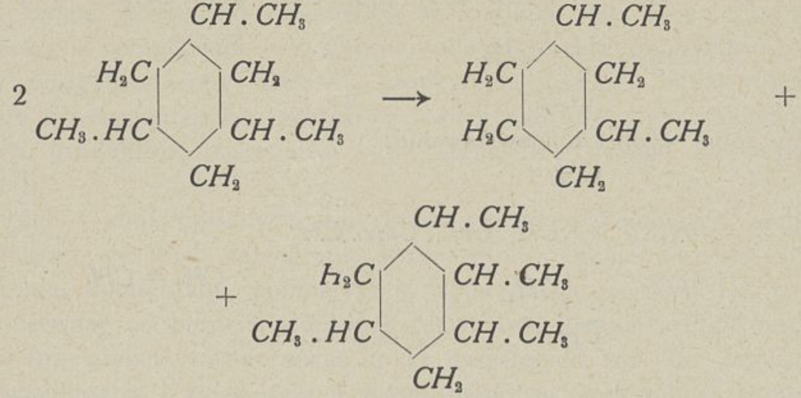


Węglowodory o krótszych bocznych łańcuchach będą bardziej stałymi; same węglowodory pierścieniowe bez bocznych łańcuchów — najstalszymi.

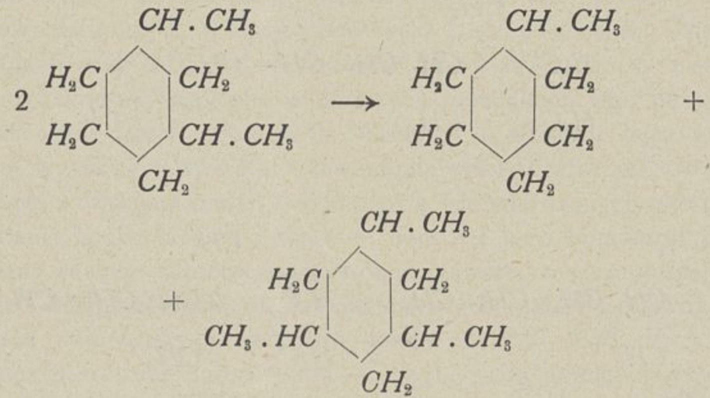
Przy istnieniu kilku bocznych łańcuchów przez działanie dostatecznie

wysokiej temperatury może zachodzić tworzenie się węglowodorów o mniejszej i większej liczbie bocznych łańcuchów:

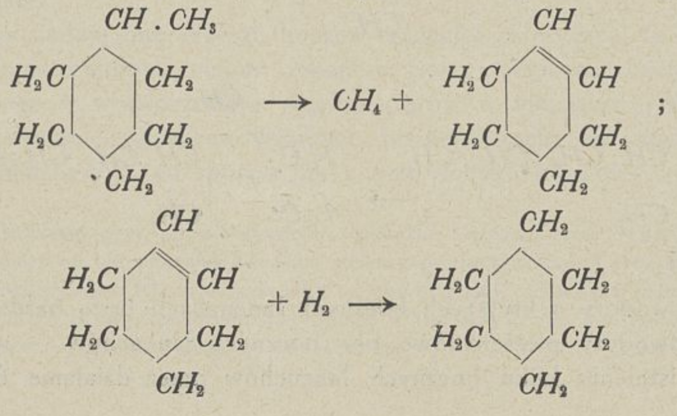
np.



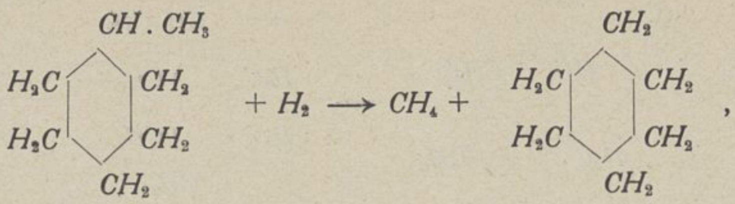
lub



W wyższych temperaturach przeważa tendencja do tworzenia węglowodorów o mniejszej liczbie bocznych łańcuchów, ostatecznie — samego węglowodoru pierścieniowego bez bocznego łańcucha, np. cyklokeksanu. Przejście od metylocykloheksanu do cykloheksanu, zachodzące w bardziej wysokiej temperaturze, możemy sobie wyobrazić w sposób następujący:

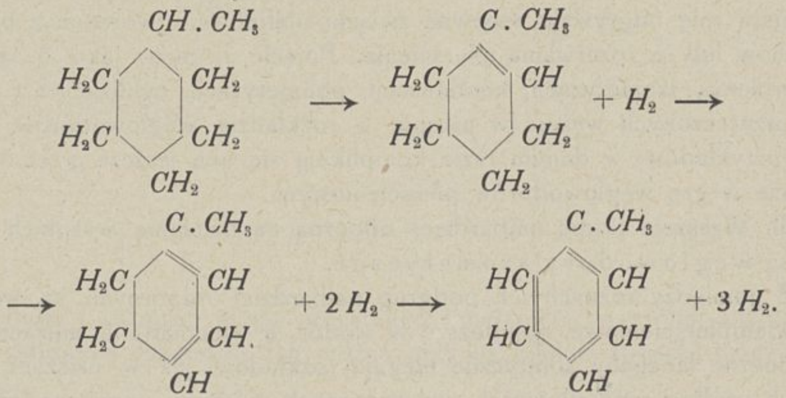


lub krócej pisząc:

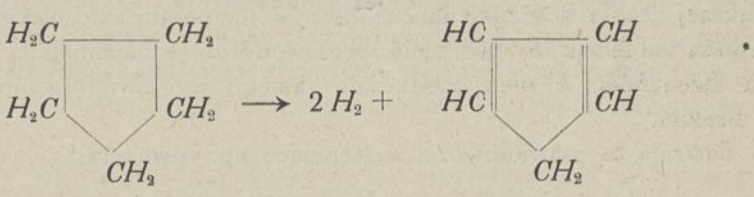


a więc przy udziale **wtórnej** reakcji uwodornienia.

W temperaturach względnie już bardzo wysokich, np. (bez udziału katalizatorów) w 600°—700°, następuje odwodornienie rdzenia naftenowego, prowadzące dla związków o rdzeniu cykloheksanowym, przez stopnie pośrednie do związków aromatycznych pochodnych benzolu, np.



Ze związków pentametylenowych (cyklopentanowych) przez odwodornienie powstają związki cyklo-pentadienowe, mało trwałe, łatwo ulegające polimeryzacji, np.



Przy odwodornianiu cykloheksanu i jego pochodnych, część cząstek zostaje rozerwana z wytworzeniem CH_4 i t. p.[1]); np.:

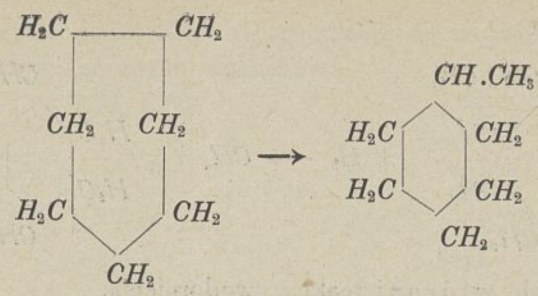
$$3\,C_6H_{12} \longrightarrow 2\,C_6H_6 + 6\,CH_4.$$

Pierścienie siedmio- i ośmio-metylenowe mogą przejść w pierścienie sześcio-metylenowe[2]):

---

[1]) Sabattier, str. 246.

[2]) Willstädter, według Sabattier'a, str. 72.



Pierścienie sześciometylenowe prawdopodobnie mogą przechodzić w pięciometylenowe.

Wszystkim opisanym tu reakcjom towarzyszą w wysokich temperaturach rozmaite reakcje wtórne między utworzonymi produktami, w których najważniejszą rolę odgrywają zapewne związki olefinowe, utworzone z bocznych łańcuchów lub z rozerwania pierścienia. Pojęcie o nich, jako o reakcjach uwodornienia, izomeryzacji, kondensacji, polimeryzacji, cyklizacji i t. p. daje kilka przytoczonych wyżej (w ustępie o rozkładzie węglowodorów nasyconych) przykładów, w danym razie komplikują się one jeszcze przez obecność i wejście w grę węglowodorów pierścieniowych.

III. Wreszcie grupą najbardziej odporną na działanie wysokich temperatur są węglowodory aromatyczne.

Z pomiędzy różnych ich podgrup najbardziej odpornymi są węglowodory wielopierścieniowe, najuboższe w wodór, a więc naftalin, antracen i t. d.

Boczne łańcuchy alifatyczne ulegają rozkładowi już w niższych temperaturach według prawidłowości, wyłuszczonych w grupie węglowodorów alifatycznych i naftenowych. Krótkie łańcuchy boczne są trwalsze aniżeli dłuższe. Węglowodory aromatyczne o kilku bocznych łańcuchach alifatycznych pod wpływem wysokiej temperatury rozpadają się na węglowodory o mniejszej i większej liczbie bocznych łańcuchów; w temperaturach bardziej wysokich przeważa tendencja do tworzenia węglowodorów o najmniejszej liczbie bocznych łańcuchów, a więc ostatecznie samego węglowodoru podstawowego, np. benzolu.

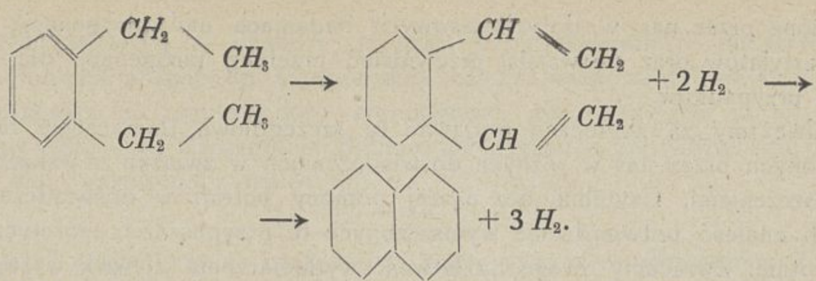
Ilustrują te prawidłowości następujące np. równania:

$$2\, C_6H_4(CH_3)_2 \longrightarrow C_6H_5 \,.\, CH_3 + C_6H_3 \,.\, (CH_3)_3\,;$$
$$C_6H_5 \,.\, CH_3 + H_2 \longrightarrow C_6H_6 + CH_4.$$

W wyższych temperaturach z dwuch cząsteczek benzolu przez odwodornienie i kondensację tworzy się dwufenil:

$$2\, C_6H_6 \longrightarrow C_6H_5 \,.\, C_6H_5 + H_2.$$

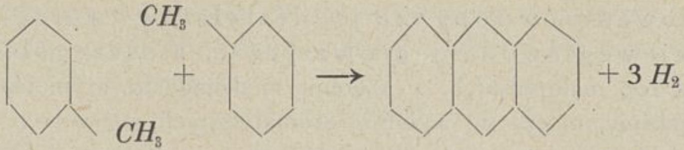
Przez odwodornienie i cyklizację z *o*-dwuetylobenzolu mógłby powstawać naftalin:



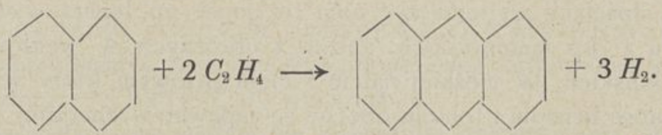
Możliwe jest też tworzenie się naftalinu przez odwodornienie i kondensację benzolu i etylenu:

$$C_6H_6 + 2\,CH_2 = CH_2 \longrightarrow C_{10}H_8 + 3\,H_2.$$

Podobnie z dwuch cząsteczek toluolu lub przez kondensację naftalinu i etylenu może powstawać antracen:



lub



Naftalin i antracen mogą prócz tego powstawać ze swych uwodornionych pochodnych (obecność ich można przypuszczać w ropach) przez odwodornienie.

Odwrotnie z naftalinu i antracenu może powstawać benzol, np. według następującej reakcji:

$$C_{10}H_8 \longrightarrow C_6H_6 + 4\,C + H_4\,(?)$$

W bardzo wysokiej temperaturze najodporniejsze węglowodory aromatyczne, takie jak benzol, naftalin, antracen ulegają wreszcie rozkładowi na C i H_2. Bez udziału katalizatorów zachodzi ten ostateczny rozkład z większą szybkością i w znaczniejszym stopniu zapewne dopiero w temperaturach około 1000°.

Kolejność występowania węglowodorów aromatycznych w miarę podwyższania temperatury prowadzi od bardziej zasobnych w wodór do coraz to uboższych, a więc od metylowanych (alkilowanych) benzoli, (które są zapewne obecne w ropach w większych ilościach) do benzolu, dalej do naftalinu, antracenu, chryzenu i t. d.

Wypowiedziane tu przez nas przypuszczenia co do pirogenetycznego rozkładu węglowodorów alifatycznych, naftenowych i aromatycznych pozwalają jak się nam zdaje, wytłumaczyć w dostatecznej mierze główne zjawiska,

zauważone przez nas w dotychczasowych badaniach nad pirogenacją ropy i jej destylatów oraz pozwalają przewidzieć przebieg pirogenacji dla wielu innych przypadków.

Uważamy za zbyteczne podawać tu szczegółowe tłumaczenie faktów znalezionych przez nas w różnych doświadczeniach w związku ze wskazanemi przypuszczeniami. Czytelnik bez naszej pomocy potrafi w doświadczeniach naszych znaleść potwierdzenie wyłuszczonych tu przypuszczeń teoretycznych i odwrotnie. Zwracamy uwagę na łatwość wytłumaczenia zjawisk występujących, ze strony jakościowej i ilościowej przy pirogenacji tej samej ropy w różnych temperaturach (patrz Część I-sza badań), różnych destylatów ropy w tej samej temperaturze, przy pirogenacji benzyny, nafty i parafiny w 700°—720°, wytłumaczenia składu gazu w różnych warunkach i t. d. i t. d.

Chcemy tu jeszcze tylko dać odpowiedź na pytanie kardynalne: z jakich węglowodorów ropy lub jej destylatów tworzą się przy pirogenacji węglowodory aromatyczne, a szczególniej „benzole"? Dla rop małopolskich, z któremi mieliśmy do czynienia, a które, jak to widzieliśmy, należą do wybitnie aromatycznych, pierwszem i najprostszem źródłem są zawarte w ropach węglowodory aromatyczne. Obecność ich w większych ilościach wytłumaczyć nam też może np. lepszą wydajność benzolu i toluolu z rop małopolskich, aniżeli z uboższych w węglowodory aromatyczne bakińskich. W ciężkiej nafcie i oleju gazowym, które wykazują najlepszą wydajność benzolu i toluolu obecne są zapewne w znacznej ilości wieloalkilowane benzole.

Drugiem źródłem węglowodorów aromatycznych są węglowodory naftenowe (cykloheksanowe), które we wskazany wyżej sposób, t. j. ostatecznie w drodze odwodorniania dają węglowodory aromatyczne. Zasobność (względna) rop Małopolskich w węglowodory naftenowe jest również okolicznością sprzyjającą otrzymywaniu z nich węglowodorów aromatycznych przez pirogenację.

Najmniejsze wreszcie znaczenie przypisujemy w sprawie powstawania węglowodorów aromatycznych węglowodorom tłuszczowym nasyconym, które mogłyby dać węglowodory aromatyczne tylko w drodze odwodornienia i cyklizacji (przez związki naftenowe) lub polimeryzacji (przez acytelen). Reakcje te zachodzą zapewne w słabym tylko stopniu. Normalnym skutkiem pirogenacji węglowodorów nasyconych o dłuższych łańcuchach w wysokich stosowanych przez nas temperaturach (ok. 700°) są ciała gazowe: CH_4 (ewent. C_2H_6), C_2H_4, H_2 oraz sadza (węgiel). [Porównaj doświadczenia z parafiną techniczną!].

Ropy czysto „parafinowe", t. j. składające się wyłącznie z węglowodorów nasyconych tłuszczowych (rop takich oczywiście w naturze niema!) byłyby materjałem zupełnie nieodpowiednim do pirogenetycznego otrzymywania z nich węglowodorów aromatycznych, natomiast bardzo dobrym do wytwarzania z nich gazu świetlnego ewentualnie sadzy i wodoru technicznego.

Natomiast ropy naftenowo-aromatyczne, do których — szczególniej we

frakcjach olejowych — zbliżają się nasze ropy Małopolskie bezparafinowe (zachodnio-małopolskie, np. Krośnieńska), należy uważać za wyborowy materjał do pirogenacji na węglowodory aromatyczne, nie gorszy lecz raczej lepszy niż ropy Bakińskie. Szczególniej dobrym materjałem są jak widzieliśmy frakcje t. zw. oleju gazowego z takich rop.

Jeżeli przyjmiemy za uzasadnione przypuszczenie o przeważnem (prawie wyłącznem) powstawaniu węglowodorów aromatycznych przy pirogenacji ropy ze związków pierścieniowych-aromatycznych i naftenowych (ściślej cykloheksanowych), nie przypisując większego w tej mierze znaczenia związkom alifatycznym i olefinowym, i rozszerzymy to przypuszczenie na sprawę powstawania ropy z pierwotnego materjału w drodze również „pirogenetycznej", to dojść musielibyśmy do wniosku, że już w pierwotnym materjale, obok związków o łańcuchu otwartym, istnieć musiały związki o łańcuchu zamkniętym: aromatycznym lub naftenowym.

Krótkie streszczenie części II-giej badań.

I. Pirogenacja różnych gatunków rop Małopolskich: Krośnieńskiej bezparafinowej, Borysławskiej parafinowej i Bitkowskiej lekkiej, w tej samej temperaturze = 700°—720°, wykazała:

1. Że wszystkie one nadają się dobrze do otrzymywania „benzoli", co tłumaczy się zapewne względną zasobnością wszystkich tych rop w węglowodory aromatyczne i naftenowe (por. Tabl. XIII).

2. Lekka ropa Bitkowska daje większą ilość czystych „benzoli", aniżeli dwie pozostałe: 13,0% zamiast 10,85% z Krośnieńskiej i 10,80% z Borysławskiej; tłumaczy się to zapewne większą w niej zawartością destylatów średnich, bogatych w węglowodory aromatyczne.

Szczegółowe rezultaty pirogenacji zestawione są w Tabl.: XIV—XXIII.

II. Pirogenacja poszczególnych destylatów tej samej ropy (Krośnieńskiej), a mianowicie: benzyny, nafty, oleju gazowego, olejów smarnych i gudronu (własności tych destylatów zestawione są w Tabl. XXIV) wykazała:

1. Że benzyna i nafta nie mogą być pirogenowane w $t = 700^0 - 720^0$, rozkładają się bowiem wtedy głównie na sadzę i wodór;

2. W $t = 650^0 - 670^0$ benzyna daje rezultaty co do wydajności „benzoli" zbliżone do otrzymywanych z ropy w tej samej temperaturze [10,3% „benzoli" zamiast 10,4%], zaś nafta — większą [12,0%], głównie na skutek zwiększenia ilości ksyloli.

3. Czystość „benzoli", otrzymywanych w 650°—670° z benzyny, jest znacznie niższa, niż otrzymywanych z ropy w 700°—720°, z nafty — nieco niższa.

4. Benzyna więc jest materjałem mało odpowiednim do pirogenacji na węglowodory aromatyczne, nafta mogłaby znaleźć zastosowanie specjalnie do otrzymywania toluolu i ksyloli.

5. Z destylatów ciężkich największą wydajność czystych „benzoli" w 700° – 720° daje olej gazowy [13,0%, w tem czystego benzolu — 9,0%, toluolu — 3,0%, ksyloli — 1,0%], przewyższający pod tym względem ropę całkowitą. [10,85%].

Jest więc olej gazowy najodpowiedniejszym surowcem do pirogenacji, mającej na celu węglowodory aromatyczne.

6. Oleje smarne dają 10,1% „benzoli", gudron — 7,8%. Ze względu na niską cenę gudronu może on nadać się do pirogenacji przemysłowej.

7. Stosownie do warunków cen na rozmaite destylaty ropy oraz poszczególne węglowodory aromatyczne, do pirogenacji na węglowodory aromatyczne mogą służyć bądźto ropa całkowita, bądź olej gazowy lub wreszcie gudron.

Szczegółowe zestawienia znalezionych rezultatów znajdujemy w Tablicach: XXV—XXXII.

III. 1. Pirogenacja benzyny i nafty w $t = 700^0 - 720^0$ wykazała, że rozkładają się one w tych warunkach głównie na sadzę [z benzyny — 53%, z nafty — 46%] i lekki gaz [d z benzyny = 0,250, z nafty — 0,350] z wysoką zawartością wodoru [w gazie z benzyny — 68%].

2. Proces rozkładu na sadzę i wodór zostaje znacznie przyspieszony przez katalityczne działanie gotowej sadzy.

3. Rozkład lekkich destylatów ropy już w 700° — 720° na sadzę i wodór znajdzie prawdopodobne wytłumaczenie w znaczniejszej zawartości w nich węglowodorów alifatycznych i cyklicznych o dłuższych łańcuchach bocznych. Potwierdza to przypuszczenie pirogenacja parafiny technicznej, która w 700° — 720° daje 48% sadzy i gaz o $d = 0,380$.

Szczegółowe rezultaty zestawione są w Tablicach XXXIII—XXXV.

IV. Szczegółowe analizy gazów po wyżej wskazanych pirogenacjach zostały wykonane według metody Ubbelohde-Czakò przez podwójne spalanie nad *CuO*. Oprócz składu chemicznego określano ciężar właściwy i ciepło spalenia.

Rezultaty analiz zestawione są w Tablicach XXXVII – XXXVIII, zaopatrzonych we „wnioski".

V. W rozdziale o sprawach technicznych, związanych z pirogenacją ropy, zastanawiamy się nad przyczynami niedorozwoju gazownictwa olejowego oraz poruszamy sprawy niektórych ulepszeń w wytwarzaniu gazu wodnego nawęglonego oraz w urządzeniach do pirogenacji ropy.

VI. W rozdziale o sprawie teorji pirogenacji ropy naftowej podajemy przypuszczenia co do prawdopodobnego przebiegu pirogenetycznego rozkładu rozmaitych grup węglowodorów: alifatycznych, naftenowych

i aromatycznych. Na zasadzie tych przypuszczeń „benzole“, otrzymywane przez pirogenację, powstają głównie z węglowodorów aromatycznych, zawartych w ropie i jej destylatach, lub z węglowodorów naftenowych. Węglowodory alifatyczne w powstawaniu „benzoli“ przyjmują nieznaczny zaledwie udział, rozkładając się głównie na gaz i węgiel (koks, sadzę).

Badania nad pirogenacją ropy naftowej prowadzimy w dalszym ciągu.

Z ZAKŁADU OGÓLNEJ ORGANICZNEJ TECHNOLOGJI POLITECHNIKI WARSZAWSKIEJ, W CZERWCU 1922.

PROF. DR. MARJAN GÓRSKI.

OZNACZANIE TLENKU POTASU W KAŁUSKICH SOLACH POTASOWYCH *).

Sole potasowe będące w handlu przed badaniem miele się na młynku lub rozgniata w moździerzu porcelanowym albo żelaznym tak długo aż całość przejdzie przez sito o otworach okrągłych średnicy 1 *mm*. Zmieloną i przesianą sól miesza się dokładnie i wsypuje do słoika.

Do analizy bierze się 8.509 *gr* przesianej i zmielonej soli i zalewa się 250 cm^3 wody, dodając jednocześnie 10 cm^3 stężonego kwasu solnego o ciężarze właściwym 1.19 i gotuje się przez 15 minut. We wrzącym roztworze strąca się kwas siarkowy 1/10 normalnym roztworem chlorku barowego, unikając zbyt wielkiego nadmiaru. Drobny nadmiar chlorku barowego nie przeszkadza, gdyż nadchloran baru rozpuszcza się w alkoholu.

Po ostudzeniu dopełnia się roztwór w kolbie miarowej do objętości 500 cm^3, miesza dokładnie i przesącza przez suchy sączek papierowy, odlewając pierwszy mętny przesącz. Zapomocą pipety z przesączu tego bierze się do analizy 20 cm^3 = 0.340 *gr* i przenosi się do porcelanowej parowniczki o płaskim dnie (jeśli możliwie wewnątrz ciemno emaljowanej) o średnicy około 10 cm^3. Następnie dodaje się 7—8 cm^3 kwasu nadchlorowego około 20%-owego o ciężarze właściwym 1.12; przy solach wysokoprocentowych

---

*) Metoda przyjęta dnia 6 lipca 1922 r. przez Państwową Stację Chemiczno-rolniczą w Dublanach, Stację doświadczalną Wielkopolskiej Izby rolniczej w Poznaniu, Stację kontrolną w Warszawie i Kopalnię soli potasowych w Kałuszu.

dodaje się nieco więcej kwasu nadchlorowego, mianowicie 10 *cm*³, lub też bierze się tylko 10 *cm*³ przesączu do analizy.

Przesącz wraz z kwasem nadchlorowym odparowuje się na średnio wrzącej łaźni wodnej aż do wydzielania się kryształów i wydobywania się białych dymów kwasu nadchlorowego, które powstają po zupełnym wyparowaniu kwasu solnego. Należy się jednak zawsze przekonać zapomocą bibułki nasyconej azotanem srebra, czy istotnie kwas solny zupełnie wyparował. Odparowania do suchości należy starannie unikać, gdyż wtedy nastąpić może rozkład soli nadchlorowych i powstanie innych soli w alkoholu również nierozpuszczalnych, natomiast odparowywanie należy jednak prowadzić tak długo dopóki zawartość nie przyjmie konsystencji syrupowatej.

Po zdjęciu parowniczki z łaźni wodnej czeka się na jej ostudzenie i wilgotną pozostałość zalewa się 20 cm^3 alkoholu (95—96$^0/_0$) zaprawionego kwasem nadchlorowym (na 1000 cm^3 alkoholu dodaje się 15 cm^3 20$^0/_0$-owego kwasu nadchlorowego) i wszystko to razem rozciera się starannie szklanym pręcikiem aż do zupełnego roztarcia wszystkich większych kryształów. Należy unikać dłuższego pozostawiania na powietrzu odparowanej próbki, gdyż może naciągnąć wilgoć z otoczenia i tym sposobem rozcieńczyć alkohol i wpłynąć na łatwiejszą rozpuszczalność nadchloranu potasowego. Z tego to powodu odparowanie przesączu z kwasem nadchlorowym, przesączenie krystalicznego osadu, wymycie i suszenie następować powinno po sobie bez przerwy.

Krystaliczny osad przesącza się przy użyciu pompki lekko ssącej przez tygle Goocha z warstwą azbestową, względnie przez tygle Neubauera z warstwą gąbki platynowej, albo też zbiera się na uprzednio wysuszonym i zważonym sączku papierowym. Osad przemywa się na sączku kilkakrotnie stężonym alkoholem zaprawionym kwasem nadchlorowym (na 1 litr alkoholu 15 cm^3 20$^0/_0$-owego kwasu nadchlorowego). Wkońcu przemywa się 3-krotnie czystym alkoholem (po 5 cm^3) dla usunięcia kwasu nadchlorowego. Całkowita ilość alkoholu użyta do przemycia osadu nie powinna przenosić 100 cm^3.

Po przesączeniu tygielek suszy się przy 120^0 – 130^0 a najmniej przez pół godziny aż do stałego ciężaru.

Ciężar osadu pomnożony przez 100 daje bezpośrednio procentową zawartość tlenku potasowego w użytej do badania soli.

Przy użyciu sączków papierowych zamiast tygielków Goocha lub Neubauera suszy się i waży sączki poprzednio w ten sam sposób jak po przesączeniu i wysuszeniu wraz z osadem, to jest w tej samej temperaturze i jednakowo długo. Sączki papierowe po wysuszeniu pozostać powinny jasne, a zczernienie ich wskazuje na niedostateczne wymycie kwasu nadchlorowego.

TRZECIA KONFERENCJA MIĘDZYNARODOWA CHEMJI W LJONIE ORAZ DRUGI KONGRES CHEMJI PRZEMYSŁOWEJ W MARSYLJI*),

W okresie czasu pomiędzy 27/VI i 2/VIII r. b. odbyła się w Ljonie trzecia z kolei doroczna Konferencja Międzynarodowej Unji chemji czystej i stosowanej, brali w niej udział przedstawiciele 24 państw, — trzy nowe państwa zgłosiły na konferencji swój akces do Unji. Ogólna liczba delegatów przekroczyła w tym roku setkę. Polskę reprezentował p. Artur Szeunert, dyrektor fabryki chemicznej w Zgierzu oraz niżej podpisany.

Obecna Konferencja usiłowała wyjść ze stadjum organizacji, cechującego dwa poprzednie zjazdy: w Rzymie w 1920 r. oraz w Brukseli w 1921 r; w Ljonie bowiem rozstrzygnięto definitywnie szereg zagadnień, w wielu kwestjach nastąpiło ostatecznie porozumienie, zakreślono wreszcie plan działania w zakresie licznych spraw.

Tak więc trzy komisje, mające na celu ustalenie terminologji chemji mineralnej, organicznej i biologicznej powzięły uchwały, w jaki sposób mają grupować materjał oraz jakiemi drogami można najłatwiej osiągnąć pożądane ujednostajnienie nazw chemicznych. Odbyło się posiedzenie komitetu wydawniczego „*Tables annuelles de constantes physiques, chimiques et technologiques*", działającego obecnie pod egidą Międzynarodowego Komitetu badań oraz Unji chemji czystej i stosowanej. Zapewniono środki materjalne temu wydawnictwu, godząc się na utworzenie funduszu międzynarodowego przez powołanie poszczególnych państw do przyjęcia udziału w wydawnictwie. Państwa, które przyjmą tę propozycję, zobowiążą się do płacenia rocznie po 500 franków francuskich od każdego miljona mieszkańców. Uchwalono następnie w innej komisji wystąpić z propozycją, aby w każdym państwie powstały komitety bibljograficzne, rejestrujące wszystkie prace, patenty, referaty i t. p., ogłoszone drukiem w danym kraju Zadecydowano też, aby rejestrację prowadzić w układzie dziesiętnym w porozumieniu z Międzynarodowym Instytutem bibljograficznym.

W dziedzinie zagadnień, związanych z pozytywną pracą nad spółczesnym rozwojem chemji, przystąpiono do ogłoszenia tablic ciężarów atomowych pierwiastków, rozpatrzono działalność złożonego przed dwoma laty w Brukseli międzynarodowego instytutu wzorców fizyko-chemicznych, zastanawiano się nad przepisami, reglamentującemi czystość odczynników, używanych do analizy chemicznej, wreszcie zajmowano się wiele zagadnieniem badania paliwa stałego, ciekłego i gazowego. W kwesji tej uchwalono również zwrócić się z prośbą do poszczególnych państw, aby organizacje narodowe chemiczne każdego państwa zechciały sporządzić spis rozmaitych gatunków paliwa, używanego w kraju, zestawić nazwy techniczne oraz podać własności fizyczne i chemiczne, na podstawie których przeprowadzona jest dana kwalifikacja, wreszcie opisać aparaty i metody zapomocą których dokonywane są próby i badania analityczne.

Niemniejszą uwagę poświęcono sprawie patentów i wogóle ochrony praw własności autorów i wynalazców. Zgłoszono między innemi projekt, aby utworzone zostały centralne międzynarodowe biura patentowe, grupujące po kilka lub kilkanaście państw o zbliżonem lub jednakowem prawodawstwie patentowem. W ten sposób, rzecz prosta, zaoszczędzonoby znaczne środki oraz wiele pracy, wkładanej obecnie

*) Wedle referatu w „Przeglądzie technicznym" LX Nr .34 w porozumieniu z referentem i redakcją.

przez biura patentowe poszczególnych państw. Wreszcie specjalna komisja zajmowała się zagadnieniem hygieny fabrycznej oraz przemysłowej wogóle, zastanawiając się nad środkami szerzenia odpowiedniej propagandy wśród przemysłowców i robotników, aby wszelkiemi środkami dążyć do ostatniego osiągnięcia warunków hygienicznych w fabrykach oraz otaczających ich okolicach. Między innemi wystosowano apel do organizacji i stowarzyszeń narodowych, aby w każdem państwie wybrano jeden jakiś organ, któryby zgrupował całą literaturę, dotyczącą hygieny fabrycznej oraz walki z zanieczyszczaniem okolic w ośrodkach przemysłowych.

Oto są główne kwestje najbardziej ogólne, które wypełniły posiedzenia wielu komisji na obecnej konferencji.

Z ramienia polskiego Towarzystwa Chemicznego mieliśmy możność przedłożyć dwa wnioski w zakresie terminologji. Mianowicie prof. T. Miłobędzki zgłosił wniosek w sprawie terminologji terpenów, prof. K. Smoleński w sprawie nazwy pochodnych cukrów. Obydwa wnioski rozpatrzone zostaną wraz z innemi przez komisję do spraw terminologji związków organicznych. Pozatem miałem możność zreferować osobiście i bronić swego wniosku, zgłoszonego poraz pierwszy w Rzymie w 1920 r. w sprawie wprowadzenia jednostki miary w termochemji związków organicznych. Na konferencji Rzymskiej powołano w tym celu specjalną komisję, która w 1921 r. w Brukseli rozpatrzyła szczegółowo motywowany mój projekt wstępny. Ponieważ jednak w owym czasie istniała rozbieżność pomiarów, wykonanych w tej dziedzinie przez Niemieckie biuro pomiarów (Reichsanstalt) (1908), przeze mnie (1914) oraz Biuro amerykańskie miar (Bureau of Standards) (1915), sprawa nie była wówczas definitywnie załatwiona. W roku bieżącym wykonane zostały po pewnem wzajemnem porozumieniu pomiary w Rotterdamie przez prof. Verkade'go i w Warszawie przeze mnie oraz p. H. Starczewską. Wyniki tych prac usunęły ostatecznie wszelkie różnice pomiędzy pomiarami amerykańskiego biura i naszemi, ujawniły natomiast rozbieżność z danemi niemieckiemi. W toku konferencji przedstawiciel Szwajcarji zakomunikował, że potwierdzenie naszych wyników otrzymano również w laboratorjum Berneńskim; wreszcie zgodę na moją propozycję nadesłał termochemik amerykański Th. W. Richards. Wobec tego komisja, złożona z przedstawicieli Belgji, Francji, Holandji, Polski, Szwajcarji i Włoch przyjęła wniosek jednogłośnie.

We wspomnianym wniosku chodzi o to, aby do celów cechowania układu kalorymetrycznego, służącego do oznaczania ciepła spalenia substancji organicznych oraz paliwa, używano zawsze jednej tylko substancji, obranej za wzorzec. Ciepło spalania tej substancji ma być oznaczone oczywiście ze szczególną dokładnością. Zagadnienie, poruszone we wniosku posiada więc znaczenie zarówno w zakresie nauki jak i techniki. Tak więc w dziedzinie nauki brak takiego uzgodnienia pomiarów sprawił, że obecnie musi być podjęta kolosalna praca poprawienia kilku tysięcy oznaczeń ciepła spalania związków organicznych, w zakresie zaś techniki niedokładność i dowolność cechowania bomby kalorymetrycznej czyni, że dwie pracownie mogą dotychczas otrzymać z łatwością wyniki sprzeczne w oznaczeniach wartości opałowej paliwa, przytem, dobierając odpowiednie substancje oraz dane odpowiednich autorów, rozbieżność wyników można posunąć do wysokości 3%.

Sprawa, rozstrzygnięta na konferencji, podniesioną została przeze mnie w r. 1914. W tym też roku przed wybuchem wojny jeździłem do Berlina, aby osobiście omówić sprawę rozbieżności moich pomiarów z liczbami, otrzymanemi przez E. Fischer'a i Wrede'go oraz niemieckie biuro pomiarów. W roku tym po raz pierwszy wypowiedziałem w druku myśl, że sprawa załatwiona być może jedynie drogą uchwały Kongresu międzynarodowego. który wprowadzi do termochemji nową jednostkę miary. Po ośmiu latach Konferencja Ljońska rozwiązała tę kwestję ostatecznie, obierając

kwas benzoesowy jako wzorzec do cechowania układów kalorymetrycznych oraz przyjmując prowizorycznie wartość 6324 kal. 15° za ciepło spalania 1 *g* kwasu, odważonego w powietrzu.

Natychmiast po ukończeniu Konferencji Unji międzynarodowej chemicznej udaliśmy się specjalnie wynajętym statkiem z Ljonu do Avignon, Rodanem, stamtąd zaś pociągiem specjalnym do Marsylji, dokąd zaproszeni byliśmy przez francuskie towarzystwo chemji przemysłowej na zwołany przez nie 2 kongres chemji przemysłowej.

W Marsylji kongres posiadał całkiem inny charakter. Był to zjazd technologów, techników i chemików, podzielonych na liczne drobne grupki, w których grono specjalistów mogło swobodnie dyskutować o kwestjach żywo ich obchodzących. Poza zebraniem inauguracyjnem, ciekawym wykładem prof. Matignon'a o kwestji azotowej w Niemczech, Francji, a nawet i w Polsce oraz świetnym wykładem prof. Sabattier'a „O zestalaniu tłuszczów" mieliśmy tylko posiedzenie sekcyjne, na które zgłoszono 111 referatów.

Dla nas gości pozostało kwestją otwartą, czy racjonalne jest podzielenie zjazdu na 15 sekcji, liczących często po kilku zaledwie członków, czy nie należało raczej skupić pracy,ześrodkowując ją w sekcjach mniej licznych, tem bardziej, że wielu referentów odczytów swych nie wygłosiło wcale dla tych lub innych powodów. Organizacja tego rodzaju uniemożliwia omówienie kwestji bardziej ogólnych, utrudnia też powzięcie uchwał zbiorowych. Być może, jednakże, że w państwie rozwiniętym tak bardzo pod względem politycznym, kulturalnym, ekonomicznym i przemysłowym niema widocznej potrzeby zajmowania się sprawami ogólniejszemi.

Rzuca się w oczy również fakt, że referaty, wypowiadane na kongresie, poruszały wiele spraw drobnych, omawiały szczegóły, dotyczące pewnej gałęzi wytwórczości, natomiast rzadko poruszały kwestje całokształtu pewnego zagadnienia, i w tem znaczeniu Kongres zorganizowany, w Polsce mógłby wywoływać często poważną krytykę. Podobnego stosunku nie mogliśmy zauważyć wśród naszych kolegów francuskich. Widocznem jest, że kongres jest we Francji zjawiskiem codziennem i dlatego cenione są wszystkie najdrobniejsze nawet przyczynki, podane do wiadomości publicznej.

Miło nam było Polakom odnaleść w spisie referatów odczyt p. Moritz'a na temat „Suchej destylacji paliwa według metody prof. Mościckiego". Na referacie tym mieliśmy sposobność zapoznać się z p. T. Gładyszem, 82-letnim starcem, powstańcem, który od lat przeszło 40 zamieszkuje w okolicy Marsylji i jest współwłaścicielem dużej fabryki kwasu cytrynowego i winnego.

Oprócz wrażeń, wyniesionych ze zjazdu chemików i technologów francuskich, niezatarte wspomnienie wynieśliśmy również ze zwiedzenia wystawy kolonjalnej, zorganizowanej w tym roku zastoju i kryzysu przemysłowego w Marsylji. O kolonjach francuskich uczyliśmy się wszyscy, nie wszyscy jednak ze zwiedzających przybyszów mieli dokładne wyobrażenie o bogactwach, często mało jeszcze wyzyskanych, któremi rozporządza Francja z tytułu posiadania swoich rozległych kolonji. Wystawa Marsylska była tego aż nadto wyraźnym dowodem. Wszystkie artykuły, w które obfitują kraje tropikalne, produkowane są w kolonjach francuskich i wydaje się, że ekspansja sił w kierunku wyzyskania ukrytych i jeszcze nie wyzyskanych bogactw starczy na wiele pokoleń francuskich. Poszczególne pawilony zbudowane są w stylu tego kraju, którego produkty i pokazy w sobie zawierają. Sprawia to, że już zewnętrznie wystawa robi wrażenie czegoś egzotycznego.

Kończąc naszkicowane tu pobieżni obserwacje i wrażenia z dwóch odbytych zjazdów, pozostaje mi jeszcze wspomnieć o spostrzeżeniu, może nieco powierzchownem,

zanotowanem na prędce, a jednak zbyt silnie wrytem w pamięci, aby je można było pominąć milczeniem.

Mimo, że Francja jest kolebką kultury współczesnej, mimo, że tam rodziły się i powstały podwaliny wiedzy ścisłej, szczególnie zaś podstawy chemji i fizyki, mimo, że i obecnie Francja posiada cały szereg najwybitniejszych przedstawicieli wiedzy ścisłej, rzuca się w oczy brak wybitniejszych technologów chemicznych wśród profesury. Można zauważyć pewną izolację nauki ścisłej od techniki. Wielkie odkrycia z różnych dziedzin wiedzy oraz liczne pomysły techniczne, wyrosłe na gruncie Francji, nie znalazły w swoim czasie poparcia i pieczołowitej opieki rządu, społeczeństwa i przedewszystkiem zorganizowanego wielkiego przemysłu chemicznego. Natomiast wszystkie te odkrycia i pomysły znalazły szerokie zastosowanie techniczne w Niemczech. W przemówieniach kilku profesorów słyszeliśmy aż nadto nam znane nuty apelu do przemysłowców, aby wzrok swój zechcieli zwrócić na rozwój nauki francuskiej, a kieszeń szeroko otworzyć dla potrzeb szkolnictwa wyższego. Apel ten powtarzano również pod adresem rządu.

Dodać należy wreszcie, że zwiedzane przez nas fabryki w Ljonie i Marsylji świadczyły wymownie, że za nielicznemi wyjątkami zakłady przemysłowe francuskie nie stoją o wiele wyżej od naszych zakładów. W tem znaczeniu przemysł francuski ma niejedno zadanie do spełnienia, utrudnione tembardziej, im wyższa od marki niemieckiej jest wartość franka.

Słyszeliśmy też w Marsylji te same głosy i utyskiwania z powodu ośmiogodzinnego dnia roboczego oraz długotrwałego kryzysu, jakie się rozlegały u nas tak często w roku ubiegłym. Jasnem jest też dla nas, że Francja wchodzi obecnie w okres nowego rozwoju przemysłowego i ekonomicznego, którego hasłem być musi pociągnięcie wszystkich sił intelektualnych kraju do racjonalnego wyzyskania wiecznie twórczego umysłu francuskiego. Na pierwszy plan wysuwa się kwestja organizacji twórczości indywidualnej i wyzyskanie jej dla wytwórczości przemysłowej.

Prof. Dr. Wojciech Świętosławski.

CZŁONKOWIE STOWARZYSZENIA „CHEMICZNY INSTYTUT BADAWCZY".

(Ciąg dalszy)

Członkowie Wspierający:

40. Zachodnio Polskie Zjednoczenie Spirytusowe Tow. z ogr. poręką, Poznań z wkładką roczną 300.000 Mkp.